F 15037

L 034 128 Nr. 1-4 Vol. 24

# BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI

## Tomul XXIV (XXVIII)

Fasc. 1 – 4

SECŢIA VII TEXTILE. PIELĂRIE

1978

1979 OKT 2 2

# BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI

## Tomul XXIV (XXVIII)

Fasc. 1–4

SECŢIA VII **TEXTILE. PIELĂRIE**

1978

COLEGIUL DE REDACȚIE

Prof. dr. doc. VAL. BLIDARU, prof. dr. doc. N. V. BOȚAN, prof. dr. ing. GH. CAȘLER,
prof. dr. ing. M. GAFIȚANU (președinte), prof. dr. P. MÂLCOMETE,
prof. dr. doc. D. MANGERON, prof. dr. ing. T. SILION,
acad. prof. dr. doc. CRISTOFOR SIMIONESCU, prof. dr. ing. I. VLAD

COMITETUL DE REDACȚIE AL SECȚIEI

VII. TEXTILE. PIELĂRIE

Prof. dr. ing. VOINEA COCIU
Prof. dr. ing. OLIMPIA MARCHIȘ
Conf. dr. ing. FILIP REICHER

REDACȚIA

Prof. dr. doc. D. MANGERON (redactor responsabil)
Prof. dr. doc. ing. ALFRED BRAIER (secretar de redacție)
Asist. ing. ANETA BRAIER (redactor)

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Tomul XXIV (XXVIII), Fasc. 1—4 1978

Secţia VII

# TEXTILE. PIELĂRIE

## SUMAR

Pag.

AGLAIA CHIRIŢĂ, GH. CHIRIŢĂ, CRISTINA MARCHIDAN şi SILVIU DIMITRIU, Cercetări privind comportarea în timp a soluţiilor de săruri bazice de crom (franc., rez. rom.) . . . . . 7

JENICA BULACOVSCHI, GH. CHIRIŢĂ, MARIANA CIOBANU şi SILVIA MEDELEANU, Studii privind obţinerea şi caracterizarea peliculelor din soluţii de colagen (I) (rom., rez. engl.). . . . . 17

I. ROŞCA, ELENA ŞTEFANCU, V. MACOVEI şi DRAGOŞ ŞTEFANCU, Formarea unor compuşi cu legături S—S în moleculă. (II) Compuşi obţinuţi din $S_2Cl_2$ şi $(NH_2CS)_2$ (rom., rez. engl.) . . . . . 25

SAVEL IFRIM şi ELENA MIHAI, Cercetări asupra vîrfului şi bazei fibrei de lînă (franc., rez. rom.) . . . . . 31

VOINEA COCIU, DAN CROITORU, GABRIELA MĂLUREANU, RODICA VOLOCARIU şi VALERIA FLOAREŞ, Metodă şi aparat pentru determinarea rigidităţii materialelor elasto-plastice prin solicitare la torsiune (rom., rez. rusă) . . . . . 39

FLORIN VĂLU şi AURA POPA, Cercetări asupra mercerizării ţesăturilor de bumbac la cald (rom., rez. franc.) . . . . . 45

DORIN AVRAM şi MARIA AVRAM, Structura firului Open-End (franc., rez. rom.) . . . . . 51

N.N. COJOCARU şi V. GRIBINCEA, Cercetări privind influenţa unor parametri de filare asupra defectelor rare ale firelor (rom., rez. germ.) . . . . 61

FLORIN VĂLU şi ELENA ILIESCU, Cercetări asupra mercerizării ţesăturilor tip in cu ajutorul cîmpului electric de înaltă frecvenţă (rom., rez. germ.) 67

C. BUDULAN, Modelarea matematică a sistemelor de came destinate maşinilor circulare de tricotat cu diametru mare (rom., rez. engl.) . . . 73

RECENZII . . . . . 79

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY
ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Tom XXIV (XXVIII), Fasc. 1—4 1978

Section VII

# TEXTILES. LEATHERSHIP

## CONTENTS

| | Pp. |
|---|---|
| AGLAIA CHIRIŢĂ, GH. CHIRIŢĂ, CRISTINA MARCHIDAN et SILVIU DIMITRIU, Recherches concernant le comportement dans le temps des solutions des sels basiques de chrôme (French, Romanian summary). | 7 |
| JENICA BULACOVSCHI, GH. CHIRIŢĂ, MARIANA CIOBANU and SILVIA MEDELEANU, Investigations on Obtaining and Characterization of Collagen Films (Romanian, English summary) . . . . . | 17 |
| I. ROŞCA, ELENA ŞTEFANCU, V. MACOVEI and DRAGOŞ ŞTEFANCU, The Formation of some Compounds with S—S Bonds in Molecule. (II) Compounds Resulting from $S_2Cl_2$ and $(H_2NCS)_2$ (Romanian, English summary) . . . . . | 25 |
| SAVEL IFRIM et ELENA MIHAI, Investigations concernant la pointe et la base de la fibre de laine (French, Romanian summary) . . . . . | 31 |
| VOINEA COCIU, DAN CROITORU, GABRIELA MĂLUREANU, RODICA VOLOCARIU et VALERIA FLOAREŞ, Méthode et appareil pour déterminer la rigidité par sollicitation à la torsion des matières élastoplastiques (Romanian, Russian summary) . . . . . | 39 |
| FLORIN VĂLU et AURA POPA, Recherches sur la mercerisation des tissus en cotton à chaud (Romanian, French summary) . . . . . | 45 |
| DORIN AVRAM et MARIA AVRAM, Structure du fil Open-End (French, Romanian summary) . . . . . | 51 |
| N.N. COJOCARU und V. GRIBINCEA, Untersuchungen über den Einfluss einiger Spinnparameter auf die seltenen Garnfehler (Romanian, German summary) | 61 |
| FLORIN VĂLU und ELENA ILIESCU, Forschungen über die Mercerisierung von Leinen Typ-Geweben mit Hilfe des elektrischen Hochfrequenz Feldes (Romanian, German summary) . . . . . | 67 |
| C. BUDULAN, Mathematic Modeling of the Systems of Cams for Circular Machines with Large Diameter (Romanian, English summary) . . . . | 73 |
| BOOK REVIEWS . . . . . | 79 |

**BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI**
**BULLETIN OF THE POLYTECHNIC INSTITUTE OF JASSY**
**ИЗВЕСТИЯ ЯССКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА**

**Том XXIV (XXVIII), Вып. 1—4** **1978**

Секция VII

# ТЕКСТИЛЬ. КОЖЕВНИЧЕСТВО

## СОДЕРЖАНИЕ

| | Стр. |
|---|---|
| АГЛАИЯ КИРИЦЭ, Г. КИРИЦЭ, КРИСТИНА МАРКИДАН и СИЛВЮ ДИМИТРЮ, Исследование поведении основных хромических растворах с течением времени (франц,. рез. рум.) . . . . . | 7 |
| ЖЕНИКА БУЛАКОВСКИ, Г. КИРИЦЭ, МАРИЯНА ЧИОБАНУ и СИЛВИЯ МЕДЕЛЯНУ, Исследования в области получения и характеризования колагенновых плёнок (рум., рез. англ.). . . . . | 17 |
| И. РОШКА, ЭЛЕНА ШТЕФАНКУ, В. МАКОВЕИ и ДРАГОШ ШТЕФАНКУ, Образование соединений с связями S — S в молекуле. (II) Соединения получены из $S_2Cl_2$ и $(NH_2CS)_2$ (рум., рез. англ.) . . . | 25 |
| САВЕЛЬ ИФРИМ и ЭЛЕНА МИХАИ, Изучение вершина и основа шерстяного волокна (франц., рез. рум.) . . . . . | 31 |
| ВОИНЯ КОЧЮ, ДАН КРОИТОРУ, ГАБРИЕЛА МЭЛУРЯНУ, РОДИКА ВОЛОКАРЮ и ВАЛЕРИЯ ФЛОАРЕШ, Метод и прибор для определения жесткости при изгибании упруго-пластических материалов (рум., рез. русск.) . . . . . | 39 |
| ФЛОРИН ВЭЛУ и АУРА ПОПА, Исследования мерчеризации хлопчатобумажных тканей при нагревании (рум., рез. франц.). . . . . | 45 |
| ДОРИН АВРАМ и МАРИЯ АВРАМ, Строение нитей с свободным концом (франц., рез. рум.) . . . . . | 51 |
| Н. Н. КОЖОКАРУ и В. ГРИБИНЧЯ, Исследования относительно влияния некоторых параметров прядения на редкие недостатки пряжи (рум., рез. нем.) . . . . . | 61 |
| ФЛОРИН ВЭЛУ и ЭЛЕНА ИЛИЕСКУ, Исследования относительно мерсеризации тканеи типа льна с помощью электрического всокочастотного поля (рум., рез. нем.) . . . . . | 67 |
| К. БУДУЛАН, Математическое моделирование замочних системах для круговых трикотажных машин с вольшим диаметром (рум., рез. англ.) | 73 |
| РЕЦЕНЗИИ . . . . . | 79 |

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XXIV (XXVIII), Fasc. 3—4, 1978
Secția VII
TEXTILE-PIELĂRIE

C. D. 675.04

# RECHERCHES CONCERNANT LE COMPORTEMENT DANS LE TEMPS DES SOLUTIONS DES SELS BASIQUES DE CHRÔME

PAR

AGLAIA CHIRIȚĂ, GH. CHIRIȚĂ, CRISTINA MARCHIDAN et SILVIU DIMITRIU

**1. Introduction.** Les sels basiques de chrôme représentent l'un des matériaux tannants les plus importants à l'aide desquels on tanne 75—80% du total des peaux (brutes).

Généralement on les prépare dans les fabriques du cuir, en réduisant le bichrômate de sodium, en milieu d'acide sulfurique au moyen des réducteurs organiques (surtout du glucose, de la mélasse ou du sucre), ou bien on peut les préparer mais plus rarement, en basifiant l'alun de chrôme du carbonate de sodium.

Les paramètres technologiques propres à l'obtention des solutions des sels basiques de chrôme et les conditions de leur sédimentation, jusqu'à leur utilisation, influent fortement sur la qualité des peaux tannées.

Il faut respecter rigoureusement les conditions dans laquelles on obtient les solutions des sels basiques de chrôme, pour que le tannage et le degré d'épuisement des solutions se répètent constamment d'un lot des peaux à un autre.

L'étude ci-présente se propose de suivre le comportement dans le temps des propriétés chimiques —technologiques des solutions basiques de chrôme obtenues par la réduction du bichrômate de sodium avec du glucose et de la mélasse.

**2. Partie expérimentale.** Pour étudier le comportement dans le temps des propriétés chimiques—technologiques des solutions des sels basiques de chrôme, on a employé trois solutions de chrôme ayant des basicités différentes, obtenues en conditions industrielles, par la réduction du bichrômate de sodium avec du glucose ou avec de la mélasse, en milieu d'acide sulfurique La solution. basique *2*, a été obtenue par la réduction avec de la mélasse.

Le bichrômate de sodium dissous dans 200% eau, a été réduit par une solution de 10% glucose ou mélasse en milieu d'acide sulfurique, à la température de l'ébullition. on a versé doucement sur la solution, d'agent réducteur. Après avoir ajouté toute la quantité du réducteur, on a maintenu la solution du sel basique de chrôme en ébullition pour dégager le bioxyde de carbon formé pendant la réaction. On a calculé les quantités

de réactants en fonction de la basicité qu'on a voulue réaliser pour chaque solution de sel basique de chrôme.

On a mis les solutions de sels basiques de chrôme aux concentrations obtenues à la suite de la réduction dans les recipients de polyéthylène fermés et conservés en laboratoire pendant 380 jours, à une température moyenne de 20°C.

**Tableau 1**

*Analyse des solutions des sels basiques de chrôme étudiées*

| Solution basique de chrôme n° | Contenu en $Cr_2O_3$ par litre | Basicité % | Indice de floculation ml NaOH 0,1 n | pH | | Chargement électrique des complexes de chrôme en solution | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 25 ml sol. de chrôme de 1 g/l chrôme | initial | final | chrôme cationique % | chrôme anionique % | chrôme nonchargé d.p.d.v. électrique % |
| *1* | 128,60 | 28,49 | 2,95 | 2,95 | 5,16 | 92,25 | 5,40 | 2,35 |
| *2* | 136,46 | 31,27 | 2,27 | 3,16 | 5,06 | 92,10 | 3,50 | 4,40 |
| *3* | 164,16 | 37,04 | 2,19 | 3,22 | 4,97 | 93,40 | 4,50 | 2,10 |

Le tableau 1 donne la caractérisation chimique des trois solutions des sels basiques de chrôme, après une sédimentation de 10 jours. Les trois solutions de chrôme ont eu le contenu de 128,60 —164,16 g/l $Cr_2O_3$, les basicités comprises entre 28,49% et 37,04 % et la chargement électrique des complexes de chrôme de la solution fortement cationique.

Pour mettre en évidence les modifications souffertes dans le temps par les solutions des sels basiques de chrôme, on a analysé les trois solutions après 10, 20, 30, 40, 60, 90, 130, 160, 190, 220, 250, 280 et 380 jours en déterminant la basicité, l'indice de floculation, le pH, le chargement électrique des complexes de chrôme de la solution, les spectres par la spectroscopie d'absorbtion en (domaine) visible et le comportement au tannage.

*La basicité et l'indice de floculation* ont été déterminés conformément aux méthodes officielles d'analyse [1].

*Le pH* a été déterminé pour les solutions analytiques ayant 1 g Cr/l qu'on a utilisé aussi pour déterminer l'indice de floculation (tableaux 1 et 2, colonne „le pH initial"). On a déterminé le pH des solutions utilisées dans l'analyse de l'indice de floculation et les résultats sont inscrits dans les tableaux 1 et 2 dans la colonne intitulée „le pH final".

*Le chargement électrique* des complexes de chrôme de la solution a été déterminé à l'aide des échangeurs d'ions [2], [3].

Pour les anions on a utilisé Dowex 1, qui a comme groupe actif — $-N^+(CH_3)_3$ et pour les cations, Dowex 50, ayant comme groupe actif $-SO_3H$.

On a pris 4 grammes de chaque résine-échangeur d'ions (il y en avait deux), préparées pour l'analyse ; on les a mises séparément en flacons Erlenmeyer de 300 ml, on a ajouté à chacun 10 ml solution de sel basique

de chrôme ayant la concentration fixe de 1 g/l chrôme, on a agité énergiquement pendant 5 minutes, ensuite on les a filtrées avec du papier-filtre qualitatif, en lavant continuellement du point du vue quantitatif pour faire passer tout le chrôme qui ne s'était pas combiné avec la résine. Du filtrage, on a déterminé le contenu en chrôme par la méthode photocolorimétrique fondée sur la transformation du sel basique de chrôme dans un complexe de chrôme trioxalyque, coloré. Pour cela, on a traité chaque produit filtré au moyen de 25 ml solution de 5 % acide oxalyque et on les a fait bouillir pendant 3 —5 minutes, ensuite on les a mis en flacons gradés de 100 ml et on les a photocolorimétrés au moyen d'un électrophotocolorimètre FEK-56, en utilisant le filtre 3 et la cuve de 30 × 30 × 20 mm.

Pour établir la quantité de chrôme de la valeur d'extinction résultée du photocolorimètre, il a fallu tracer une courbe étalon. Dans ce but on a préparé une solution de bichrômate de potassium de 0,1 n, en passant 4,903 g de substance pour un litre. De cette solution on a extrait tour à tour 3, 5, 7, 10, 12, 15, 17 et 20 ml qu'on a mis en flacons Erlenmeyer de 300 ml, en ajoutant à chacun 25 ml de solution d'acide oxalique de 5%; on les a fait bouillir pendant 3 —5 minutes. On a obtenu des solutions violettes de chrôme trioxalique qu'on a mises dans des flacons gradés de 100 ml et qu'on a analysé du point de vue photocolorimétrique au moyen du même photocolorimètre.

Ainsi on a déterminé les complexes de chrôme cationiques ; les complexes de chrôme nonchargés avec de l'éléctricité sont les résultats de la différence entre le chrôme total de la solution et la somme des complexes de chrôme anioniques et cationiques. On a enregistré les résultats des déterminations dans le tableau 2.

La spectroscopie d'absorbtion en (domaine) visible [4] permet d'obtenir certaines informations sur l'état électronique des molécules.

L'étude des spectres des solutions des sulfats basiques de chrôme a permis d'observer les modifications souffertes par les complexes de chrôme de la solution en fonction de la durée de sédimentation.

Les spectres du domaine visible de l'ion de chrôme (*III*) présentent deux maxima caractéristiques aux longueurs d'onde de 420 nm et 580 nm. Les variations des valeurs du maxima de 420 nm sont atribuées à la formation ou à la destruction des complexes de chrôme. La baisse de la valeur du maxima indique la diminution des complexes de chrôme et inversement.

Le maximum de 580 nm, caractérise l'entrée en ou la sortie du complexe des radicaux acides ou hydroxyliques sans tenir compte de la nature des liaisons chimique possibles entre ces radicaux et l'atome de chrôme.

On a réalisé au moyen d'un spectrographe de type Specord UV-VIS au enregistrement automatique, l'étude spectrophotomètrique des solutions des sulfats basiques de chrôme dans des cuves de 1 cm largeur ; on a employé pour l'étalonnage de l'eau bidistilée. Pour les déterminations on a préparé des solutions des sels basiques de chrôme de 1 g chrôme/l.

On peut voir les résultats des déterminations dans le tableau 3.

Pour suivre le comportement au tannage des solution des sels basiques de chrôme soumises à la sédimentation, on a effectué toute une serie d'essais en tannant de la peau en tripe-croupon de bovins de la catégorie de 30 kg chacune. On a préparé la peau en tripe dans les conditions indus-

**Tableau 2**

*Analyse des solutions basiques de chrôme étudiées, après différentes périodes de sédimentation*

| Numéro critique | Durée de sédimentation jours | Basicité % | Indice de floculation ml NaOH 0,1 n | pH | | Chargement électrique des complexes de chrôme en solution | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 25 ml sol. de chrôme de 1 g/l chrôme | initial | final | chrôme cationique % | chrôme anionique % | chrôme nonchargé d.p.d.v. électrique % |
| Solution de sel basique de chrôme *1* | | | | | | | | |
| 1 | 10 | 28,49 | 2,95 | 2,95 | 5,16 | 92,25 | 5,40 | 2,75 |
| 2 | 20 | 28,62 | 2,73 | 3,10 | 4,54 | 92,77 | 5,13 | 2,10 |
| 3 | 30 | 28,66 | 2,75 | 3,01 | 4,49 | 92,49 | 4,98 | 2,53 |
| 4 | 40 | 28,72 | 2,80 | 3,00 | 4,30 | 92,27 | 5,21 | 2,52 |
| 5 | 60 | 28,73 | 3,08 | 2,90 | 4,20 | 92,24 | 5,42 | 2,34 |
| 6 | 90 | 28,76 | 2,72 | 2,90 | 4,05 | 94,40 | 3,48 | 2,12 |
| 7 | 130 | 29,08 | 2,66 | 2,80 | 4,00 | 94,75 | 3,74 | 1,50 |
| 8 | 160 | 29,16 | 2,66 | 2,80 | 3,97 | 94,18 | 4,30 | 1,51 |
| 9 | 190 | 29,66 | 2,60 | 2,60 | 4,00 | 94,80 | 3,75 | 1,45 |
| 10 | 220 | 29,80 | 2,61 | 2,70 | 4,10 | 95,20 | 3,40 | 1,40 |
| 11 | 250 | 29,73 | 2,80 | 2,70 | 4,17 | 94,60 | 4,01 | 1,39 |
| 12 | 280 | 29,85 | 2,94 | 2,80 | 4,20 | 96,50 | 3,03 | 0,47 |
| 13 | 380 | 29,80 | 3,02 | 2,80 | 4,20 | 96,51 | 3,15 | 0,34 |
| Solution de sel basique de chrôme *2* | | | | | | | | |
| 1 | 10 | 31,27 | 2,27 | 3,16 | 5,06 | 92,10 | 3,50 | 4,40 |
| 2 | 20 | 31,30 | 2,37 | 3,00 | 4,76 | 92,92 | 3,76 | 3,32 |
| 3 | 30 | 21,27 | 2,18 | 3,15 | 4,50 | 91,75 | 4,50 | 3,75 |
| 4 | 40 | 31,40 | 2,04 | 3,15 | 4,40 | 91,83 | 4,35 | 3,82 |
| 5 | 60 | 31,50 | 2,07 | 3,10 | 4,20 | 92,92 | 3,43 | 3,65 |
| 6 | 90 | 31,60 | 2,01 | 3,00 | 4,12 | 92,60 | 3,94 | 3,46 |
| 7 | 130 | 31,50 | 2,00 | 3,00 | 4,00 | 93,26 | 3,95 | 2,76 |
| 8 | 160 | 31,70 | 1,97 | 3,00 | 3,94 | 94,75 | 3,41 | 2,06 |
| 9 | 190 | 31,88 | 2,04 | 2,70 | 4,00 | 95,20 | 2,35 | 2,45 |
| 10 | 220 | 31,90 | 2,00 | 2,80 | 4,06 | 96,10 | 1,10 | 2,80 |
| 11 | 250 | 32,26 | 2,26 | 2,85 | 4,06 | 95,80 | 1,40 | 2,80 |
| 12 | 280 | 31,76 | 2,13 | 2,30 | 4,25 | 96,60 | 1,20 | 2,20 |
| 13 | 380 | 31,54 | 1,98 | 3,10 | 4,30 | 96,59 | 1,27 | 2,14 |
| Solution de sel basique de chrôme *3* | | | | | | | | |
| 1 | 10 | 37,04 | 2,19 | 3,22 | 4,97 | 93,40 | 4,50 | 2,10 |
| 2 | 20 | 37,28 | 2,09 | 3,15 | 4,42 | 93,70 | 4,51 | 1,79 |
| 3 | 30 | 37,47 | 1,91 | 3,22 | 4,53 | 93,80 | 4,19 | 2,01 |
| 4 | 40 | 37,50 | 1,93 | 3,20 | 4,40 | 93,15 | 4,57 | 2,28 |
| 5 | 60 | 37,12 | 2,02 | 3,15 | 4,25 | 92,67 | 3,46 | 3,87 |
| 6 | 90 | 37,52 | 1,92 | 3,15 | 4,20 | 93,16 | 3,44 | 3,40 |
| 7 | 130 | 37,45 | 1,90 | 3,10 | 4,10 | 92,85 | 3,96 | 3,19 |
| 8 | 160 | 37,78 | 1,88 | 3,10 | 4,00 | 96,06 | 3,14 | 0,80 |
| 9 | 190 | 37,96 | 1,84 | 2,90 | 4,05 | 96,80 | 2,70 | 0,50 |
| 10 | 220 | 37,98 | 1,72 | 2,90 | 4,06 | 97,30 | 2,20 | 0,50 |
| 11 | 250 | 37,82 | 2,03 | 2,90 | 4,06 | 96,95 | 2,45 | 0,60 |
| 12 | 280 | 37,50 | 2,28 | 3,10 | 4,15 | 96,90 | 2,50 | 0,60 |
| 13 | 380 | 37,46 | 1,98 | 3,10 | 4,10 | 96,60 | 2,69 | 0,62 |

**Tableau 3**

*Variation de la longueur d'onde et de la hauteur des maxima des spectres d'adsorbtion en (domaine) visible des solutions des sels basiques de chrôme*

| Durée de la sédimentation (jours) | Maxima caractéristiques aux longueurs d'onde (nm) | | $h_1$ | $h_2$ |
|---|---|---|---|---|
| Solution de sel basique de chrôme *1* (28,47 % basicité) | | | | |
| 20 | 432,52 | 587,54 | 0,523 | 0,378 |
| 30 | 422,83 | 585,48 | 0,522 | 0,427 |
| 40 | 420,91 | 586,80 | 0,520 | 0,419 |
| 130 | 422,65 | 587,88 | 0,562 | 0,440 |
| 160 | 423,65 | 591,71 | 0,562 | 0,419 |
| 190 | 423,01 | 588,23 | 0,567 | 0,448 |
| 280 | 421,75 | 588,23 | 0,528 | 0,409 |
| 380 | 420,60 | 588,23 | 0,568 | 0,437 |
| Solution de sel basique de chrôme *2* (31,97 % basicité) | | | | |
| 20 | 433,04 | 584,80 | 0,462 | 0,422 |
| 30 | 426,25 | 588,93 | 0,490 | 0,401 |
| 40 | 424,80 | 587,60 | 0,500 | 0,400 |
| 130 | 424,40 | 588,20 | 0,540 | 0,422 |
| 160 | 425,53 | 591,71 | 0,540 | 0,422 |
| 190 | 425,80 | 588,20 | 0,565 | 0,448 |
| 280 | 423,70 | 588,23 | 0,506 | 0,404 |
| 380 | 423,45 | 588,20 | 0,560 | 0,437 |
| Solution de sel basique de chrôme *3* (37,04 % basicité) | | | | |
| 20 | 431,74 | 597,50 | 0,599 | 0,440 |
| 30 | 425,53 | 591,71 | 0,580 | 0,428 |
| 40 | 425,17 | 586,92 | 0,620 | 0,445 |
| 130 | 422,00 | 587,54 | 0,619 | 0,441 |
| 160 | 423,01 | 588,92 | 0,619 | 0,440 |
| 190 | 422,29 | 590,31 | 0,640 | 0,448 |
| 280 | 423,01 | 588,23 | 0,660 | 0,445 |
| 380 | 423,00 | 588,20 | 0,701 | 0,481 |

trielles. Chaque croupon a été taillé en pièces conformément au schéma ci-dessous, en utilisant pour un essais les échantillons $I + IV$ ou $II + III$ de droite (D) ou de gauche (G) (fig. 1).

En vue d'une meilleure homogénité de la peau en triple, les échantillons de toutes les expérimentations, appartenaient à un seul lot de peaux d'une fabrique ; on les a complétement décalcifiés, on les a découpés de la manière qu'on vient de mentionner, ensuite on les a tenus (conservés) jusqu'à chaque expérimentation dans des sacs de polyéthylène dans un réfrigérateur, à la température de $-10°C$.

On a effectue les essais de tannage avec des solutions pour lesquelles les durées de la sédimentation ont été de 10, 20, 30, 40, 60, 130, 160, 190, 220, 280 et 380 jours, en respectant strictement les même paramètres.

Les échantillons de peau complètement décalcifiés ont été confités, picklés, tannés en chrôme, neutralisés, graissés (nourris) et séchés en état libre, palissonnés et ensuite on les a analysés du point de vue chimique et physico-mécanique.

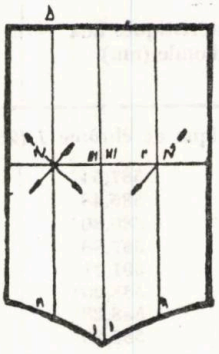


Fig. 1 — La manière de découper les croupons de peau de bovins.

On a effectué le tannage au foulon avec 100 % flotte et 2,5 % $Cr_2O_3$ rapporté à la peau en triple. On a ajouté le sel basique en deux reprises et on les ont basifiés, deux heures avant le fin de l'agitation, avec 0,5 % carbonate de sodium anhydre sous forme de solution de 10 %. L'analyse chimique et physico-mécanique des échantillons de peau tannée consiste en détermination de l'humidité, du cendre, du $Cr_2O_3$, allongement pour 1 kgf/cm$^2$, allongement et résistance à la rupture.

Les tableaux 4 et 5 enregistrent les résultats de ces déterminations.

**3. Résultats et discussions.** 1. Dans l'étude ci-présente on a examiné le comportement dans le temps des trois solutions de sels basiques de chrôme, ayant des basicités différentes, obtenues à la suite de la réduction du bichrômate de sodium en milieu d'acide sulfurique, avec du glucose (solutions *1* et *3*, tableau 1) et de la mélasse (solution *2*).

Des donnés du tableau 1, il résulte que les sels basiques de chrôme étudiés sont fortement cationiques et que la basicité influe peu sur le chargement électrique des complexes de chrôme en solution [5]. La nature de l'agent réducteur modifie dans une certaine mesure les caractéristiques des solutions des sels basiques de chrôme.

Dans les solutions basiques de chrôme il y a un équilibre entre les sulfats basiques de chrôme cationiques et ceux anioniques, équilibre qu'on peut déplasser dans un sens ou dans un autre en fonction des conditions d'obtention [6].

Les résultats des analyses chimiques, l'analyse spectrophotométrique d'adsorbtion en (domaine) visible et l'analyse chimique et physico-mécanique des échantillons de peau tannée, montrent que par la sédimentation des solutions des sels basiques de chrôme, pour la concentration résultée de leur préparation pendant 380 jours, se produisent des modifications de moindre importance sur leurs propriétés chimiques-technologiques.

2. Analysant les données des tableaux 2, 3, 4, on arrive aux conclusions suivantes :

**Tableau 4**

*Analyse chimique et physico-mécanique des peaux tannées*

| Durée de la sedimentation jo | Humidité % | Cendre en %pour 0 % humidité | $Cr_2O_3$ en % pour 0 % humidité | Essai (épreuve) | Allongement pour 1 kgf/cm² | Allongement à la rupture mm | Résistance à la rupture kgf/mm² |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Solution *1* | | | |
| 10 | 16,44 | 6,82 | 5,05 | $D_I$ | 27,0 | 62,6 | 2,83 |
| | | | | $D_{IV}$ | 34,0 | 79,6 | 4,61 |
| 20 | 17,63 | 7,79 | 5,08 | $S_{II}$ | 37,6 | 77,0 | 3,46 |
| | | | | $S_{III}$ | 31,0 | 70,0 | 3,30 |
| 30 | 19,31 | 7,94 | 5,07 | $D_I$ $p_2$ | 34,6 | 80,6 | 3,07 |
| | | | | $D_{IV}$ $p_2$ | 45,0 | 97,6 | 4,42 |
| 40 | 18,45 | 7,48 | 5,03 | $D_{II}$ $p_3$ | 52,3 | 100,0 | 3,34 |
| | | | | $D_{III}$ $p_3$ | 40,0 | 100,0 | 3,41 |
| 60 | 16,49 | 7,01 | 5,40 | $S_I$ | 46,0 | 81,6 | 3,13 |
| | | | | $S_{IV}$ | 57,6 | 98,0 | 3,69 |
| 130 | 18,12 | 7,02 | 5,41 | $S_{II}$ | 54,0 | 100,0 | 3,17 |
| | | | | $S_{III}$ | 44,0 | 93,6 | 3,20 |
| 160 | 17,39 | 7,40 | 5,40 | $S_I$ | 53,2 | 98,0 | 3,22 |
| | | | | $S_{IV}$ | 51,3 | 100,0 | 3,61 |
| 190 | 18,50 | 7,50 | 5,38 | $D_I$ | 48,1 | 99,0 | 3,02 |
| | | | | $D_{IV}$ | 51,0 | 98,0 | 3,70 |
| 220 | 18,20 | 7,50 | 5,40 | $D_I$ | 38,0 | 85,0 | 3,10 |
| | | | | $D_{IV}$ | 50,0 | 92,0 | 3,80 |
| 250 | 17,32 | 7,58 | 5,40 | $D_I$ | 42,0 | 90,0 | 3,41 |
| | | | | $D_{IV}$ | 46,0 | 96,0 | 3,40 |
| 280 | 18,10 | 7,75 | 5,50 | $D_I$ | 42,0 | 86,0 | 3,20 |
| | | | | $D_{IV}$ | 50,0 | 90,0 | 3,10 |
| | | | | Solution *2* | | | |
| 10 | 19,19 | 7,89 | 5,97 | $D_{II}$ $p_1$ | 40,3 | 88,3 | 3,82 |
| | | | | $D_{III}p_1$ | 49,3 | 64,0 | 3,49 |
| 20 | 19,25 | 6,14 | 6,00 | $S_{II}$ | 50,0 | 87,0 | 2,28 |
| | | | | $S_{III}$ | 28,3 | 65,3 | 3,12 |
| 30 | 18,45 | 6,91 | 5,98 | $D_{II}$ | 57,6 | 100,0 | 3,82 |
| | | | | $D_{III}$ | 32,0 | 81,0 | 3,72 |
| 40 | 18,08 | 7,12 | 6,18 | $S_{IV}$ | 49,0 | 100,0 | 3,92 |
| | | | | $S_I$ | 51,0 | 99,0 | 3,79 |
| 60 | 18,08 | 7,39 | 5,62 | $D_{II}$ | 60,6 | 100,0 | 2,89 |
| | | | | $D_{III}$ | 43,3 | 80,0 | 3,08 |
| 130 | 18,23 | 7,35 | 5,79 | $D_{II}$ | 64,6 | 89,6 | 3,12 |
| | | | | $D_{III}$ | 42,0 | 90,0 | 4,10 |
| 160 | 18,05 | 7,37 | 5,69 | $S_{II}$ | 61,0 | 89,9 | 3,71 |
| | | | | $S_{III}$ | 59,0 | 100,0 | 3,80 |
| 190 | 18,21 | 7,23 | 5,78 | $S_{II}$ | 63,0 | 91,2 | 3,80 |
| | | | | $S_{III}$ | 49,0 | 92,5 | 3,50 |
| 220 | 18,15 | 7,25 | 5,95 | $D_{II}$ | 58,0 | 100,0 | 3,50 |
| | | | | $D_{III}$ | 48,0 | 100,0 | 3,20 |
| 250 | 17,40 | 7,32 | 6,05 | $D_{II}$ | 58,0 | 89,0 | 3,70 |
| | | | | $D_{III}$ | 42,0 | 92,0 | 4,10 |
| 280 | 18,20 | 7,40 | 6,00 | $D_{II}$ | 54,0 | 90,0 | 3,80 |
| | | | | $D_{III}$ | 44,0 | 92,0 | 3,50 |

| Durée de la sédimentation jours | Humidité % | Cendre en % pour 0 % humidité | $Cr_2O_3$ % pour 0 % humidité | Essai (épreuve) | Allongement pour 1 kgf/cm² | Allongement à la rupture mm | Résistance à la rupture kgf/mm² |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Solution *3* | | | |
| 10 | 17,69 | 7,32 | 5,14 | $S_I$ | 31,0 | 72,0 | 3,22 |
| | | | | $S_{IV}$ | 33,0 | 71,6 | 4,12 |
| 20 | 18,90 | 7,19 | 5,32 | $S_I$ | 28,6 | 57,6 | 3,52 |
| | | | | $S_{IV}$ | 35,6 | 69,0 | 3,20 |
| 30 | 17,64 | 7,03 | 5,04 | $D_I$ | 50,3 | 89,0 | 3,45 |
| | | | | $D_{IV}$ | 49,3 | 96,0 | 4,88 |
| 40 | 17,53 | 7,25 | 5,54 | $S_{II}$ | 57,0 | 100,0 | 3,23 |
| | | | | $S_{III}$ | 49,3 | 98,0 | 3,73 |
| 60 | 17,46 | 7,67 | 5,68 | $D_I$ | 41,0 | 78,3 | 3,41 |
| | | | | $D_{IV}$ | 49,0 | 93,3 | 3,44 |
| 130 | 18,23 | 7,50 | 6,07 | $D_I$ | 36,0 | 75,0 | 2,77 |
| | | | | $D_{IV}$ | 50,0 | 86,0 | 2,73 |
| 160 | 18,15 | 7,20 | 6,08 | $D_{II}$ | 48,0 | 91,0 | 3,50 |
| | | | | $D_{III}$ | 50,0 | 89,0 | 3,20 |
| 190 | 18,21 | 7,61 | 6,06 | $S_I$ | 49,0 | 75,2 | 2,79 |
| | | | | $S_{IV}$ | 48,0 | 83,3 | 3,10 |
| 220 | 18,30 | 7,40 | 6,06 | $S_I$ | 40,0 | 92,0 | 3,20 |
| | | | | $S_{IV}$ | 42,0 | 98,0 | 3,80 |
| 250 | 17,50 | 7,52 | 6,08 | $S_I$ | 40,0 | 98,0 | 3,20 |
| | | | | $S_{IV}$ | 48,0 | 100,0 | 3,60 |
| 280 | 18,25 | 7,65 | 6,17 | $S_I$ | 40,0 | 88,0 | 3,80 |
| | | | | $S_{IV}$ | 42,0 | 96,0 | 4,00 |

a) la basicité des solutions des sels basiques de chrôme augmente très peu pendant la sédimentation et naturellement l'indice de floculation enregistre une petite diminution ; l'augmentation de la basicité mène à la réduction de la quantité d'hydroxyde de sodium nécessaire à l'apparition en solution du précipité d'hydroxyde de chrôme ;

b) dans le temps on enregistre la migration des radicaux acides des complexes de chrôme qui conduit à la diminution du pH initial et final des solutions des sels basiques de chrôme et à l'augmentation de la charge positive des complexes.

Si la durée de sédimentation augmente, les sels basiques de chrôme deviennent plus cationiques au détriment des complexes anioniques et des complexes nonchargés avec électricité.

3. À la suite des études spectrophotométriques d'adsorbtion en (domaine) visible (tableau 3) on a constaté qu'on enregistre dans le temps une augmentation du degré de complication des sels des sulfats basiques en chrôme qu'on met aussi en evidence par une légère intensification de la basicité (la variation du maximum $h_1$ de tableau 3) et on a enregistré encore une intensification modérée du phénomène d'oléification (variation du maximum $h_2$ du tableau 3).

Comme résultat de ces phénomènes on constate à l'occasion des essais de tannage effectués aux différents intervalles de temps, une augmentation du contenue en chrôme de la peau.

4. L'analyse chimique et physico-mécanique des échantillons de peau tannées au moyen de solutions des sels basiques de chrôme sédimentées au cours de différentes durées, démontre que l'augmentation de la durée de conservation n'est pas défavorable au processus de tannage et aux qualités des peaux. L'allongement plus ample à la rupture des échantillons de peau est dû aux opérations mécaniques postérieures au tannage qu'on n'a pas pu effectuer comme il fallait à cause des dimensions réduites des échantillons de peau utilisés pendant les expérimentations.

Tous les échantillons de peau tannée avaient une surface fine et présentaient un touché plein.

5. Les conclusions des études effectuées prouvent que les solutions de sels basiques de chrôme préparées par la réduction du bichrômate de sodium avec du glucose ou de la mélasse, en milieu d'acide sulfurique, pour la concentration avec laquelle on les obtient, peuvent être sédimentées dans un long intervale de temps sans qu'on observe des modifications défavorables au processus de tannage des peaux.

6. Vu que les modifications des sels basiques de chrôme sont insignifiantes et qu'elles nu nuissent pas aux propriétés chimiques-technologiques, on propose de les produir d'une manière centralisée, en quelques endroits du pays et de les livrer sous cette forme aux fabriques du cuir. Ainsi on pourrait éliminer tous les incovénients dûs à leur production dans chaque fabrique du cuir et on leur assure une qualité supérieure.

Les solutions des sels basiques de chrôme, pour leur concentration obtenue à la suite de la réduction du bichrômate de sodium ont un poids de 150 —180 % plus grand que la somme des poids du bichrômate de sodium, de l'acide sulfurique et du glucose nécessaires à leur production.

Leur prix sera approximativement le même qu'à présent, mais plus convenable que celui des sels basiques de chrôme sous forme solide.

*Reçue le 28 Décembre 1978*

*Institut Polytechnique, Jassy,*
*Chaire de technologie chimique des produits textiles*

## BIBLIOGRAPHIE

1. Chiriţă A., Drabic I., Chiriţă Gh., Năncscu V., *Analize de laborator pentru industria de pielărie şi blănărie.* C.D.P.I.U., Buc., 1976.
2. Хреников Н. С., Крисанова И. А., Легкая промышлености, *2*, 146 (1967).
3. Schüdt U., Reiwein H., Z. Naturforsch., **73**, 270 (1952).
4. Pogany I., *Metode fizice în chimia organică.* Ed. ştiinţifică, Buc., 1972.
5. Adams R.Z., J.A.L.C.A., 73 and 456 (1946).
6. Gustavson K.H., Svensk Kemisk Tids Krifft, *56* (1944); J.S.L.T.C., **XXX**, 10 (1946).

# CERCETĂRI PRIVIND COMPORTAREA ÎN TIMP A SOLUŢIILOR DE SĂRURI BAZICE DE CROM

(Rezumat)

Se studiază comportarea în timp a proprietăţilor chimico-tehnologice ale soluţiilor de săruri bazice de crom, obţinute prin reducerea bicromatului de sodiu cu glucoză şi melasă.

Trei soluţii de săruri bazice de crom, cu bazicităţi diferite, cu concentraţia de 128—164 g/l $Cr_2O_3$, au fost depozitate în vase de polietilenă, la temperatura de 20°C, timp de 380 de zile. După 10, 20, 30, 40, 60, 90, 130, 160, 190, 220, 250, 280 şi 380 de zile, li s-au determinat bazicitatea, indicele de floculare, pH-ul, încărcarea electrică a complecşilor de crom din soluţie, spectrele prin spectroscopia de adsorbţie în vizibil şi comportarea la tăbăcire.

Se constată că se produc modificări mici ale proprietăţilor lor chimico-tehnologice, care nu modifică nefavorabil comportarea lor la tăbăcirea pielii.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXIV (XXVIII), Fasc. 1—4, 1978
Secţia VII
TEXTILE-PIELĂRIE

C. Z. 678 : 576

# STUDII PRIVIND OBŢINEREA ŞI CARACTERIZAREA PELICULELOR DIN SOLUŢII DE COLAGEN (I)

DE

JENICA BULACOVSCHI, GH. CHIRIŢĂ, MARIANA CIOBANU
şi SILVIA MEDELEANU

**1. Introducere.** În scopul utilizării colagenului din piele nu numai în pielărie, ci şi în alte domenii, un interes deosebit prezintă studierea trecerii acestuia în soluţie, urmată de o precipitare care să păstreze cît mai multe din proprietăţile iniţiale ale macromoleculelor.

Cunoştinţele dobîndite pînă la ora actuală asupra structurii colagenului arată că dizolvarea acestuia este un fenomen foarte complex care poate fi asemuit, în linii mari, cu o extragere fracţionată.

Ca parametri de discuţie ai solubilizării sînt consideraţi vîrsta materiei prime şi agentul de solubilizare. De fapt cei doi parametri sînt interdependenţi. În funcţie de agentul de solubilizare se pot extrage, din fiecare tip de colagen, fracţii cu grade diferite de solubilitate. Cantităţile extrase depind de vîrsta materiei prime.

În literatură [1] ... [8] apar date foarte bogate asupra obţinerii tropocolagenului — organizare a materiei prime proteice în structura terţiară. Tropocolagenul se găseşte în procent mai ridicat în ţesuturile tinere, cantitatea extrasă descrescînd cu creşterea vîrstei ţesutului [5] ... [7]. Dacă pentru studiu tropocolagenul este un material ideal, pentru utilizări practice extracţia acestuia este cu totul neeconomică, date fiind cantităţile mici în care se găseşte în pielea animalelor tinere şi foarte mici în cazul celor adulte.

Din acest motiv se încearcă solubilizarea completă a colagenului insolubil aplicîndu-i diferite tratamente chimice, suficient de aspre. Trecerea în soluţie a colagenului matur este un proces statistic, determinat atît de desfacerea agregărilor laterale cît şi a celor unidirecţionale. Trebuie deci, în cazul colagenului, să se facă distincţie între dizolvare şi solubilizare [4]. Termenul de dizolvare presupune trecerea în soluţie a substanţei fără modificări ale structurii chimice (cazul tropocolagenului) ; în toate celelalte cazuri, unde trecerea în soluţie implică tratamente distructive, este mai corectă utilizarea termenului de solubilizare.

Ca procedee principale de solubilizare literatura recomandă [2], [5], [8] ... [12] : a) solubilizarea în acid ; b) solubilizarea în acid cu tratare alcalină preliminară ; c) solubilizarea enzimatică, cu şi fără tratamente preliminare.

Pentru trecerea totală a colagenului matur în soluţie se pare că cea mai eficientă este metoda solubilizării în acid, cu tratare alcalină preliminară, datele literaturii de brevete, atît pentru obţinerea soluţiilor cît şi a pastelor, fiind de acord asupra acestui punct de vedere [13] ... [16].

R.J. Davidson şi colaboratorii [17] fac o comparaţie între colagenul solubil în soluţii de săruri neutre şi soluţii acide avansînd teoria că cele două tipuri de colagen sînt legate intermolecular în piele iar extracţia subsecvenţelor în medii diverse rezultă din degradarea peptidelor terminale care au importanţă în formarea unităţilor moleculare cu greutate foarte mare. Totuşi, din cele cunoscute pînă în prezent asupra structurii colagenului, se pare că nu sînt două „tipuri" de colagen ci trepte diferite de agregare supramoleculară.

Deşi liniile generale ale fibrilogenezei colagenului au fost stabilite, modificările chimice implicate în trecerea de la macromolecula solubilă la filamente şi fibrile insolubile nu sînt încă cunoscute cu cea mai mare precizie. Este evident că responsabile de insolubilizare nu sînt numai legăturile de hidrogen ci şi legături mult mai puternice, care rezistă după tratarea colagenului matur cu ageţi ce distrug legăturile de hidrogen [17] ... [22]. Sînt autori care consi-

deră că un rol important în insolubilizarea fibrilelor de colagen îl au componentele muco-polizaharidice şi glico-proteice ale ţesutului conjunctiv [23], [24].

Deci, pentru o solubilizare bună a colagenului, trebuie să se distrugă legăturile intermoleculare păstrîndu-se cît mai intactă structura triplului helix. Utilizarea alcaliilor pentru tratarea pielii în vederea solubilizării colagenului matur este eficientă tocmai pentru că provoacă hidroliza legăturilor intermoleculare esterice. De aceea, tratamentele alcaline preliminare, conduse menajat, sînt aproape unanim recomandate în cazul solubilizării totale în acid a pielii [2], [5], [8], [12] ... [15], [25], [26].

Pentru utilizările practice colagenul trebuie reconstituit din soluţie. Acest proces poate fi ajutat de o serie de agenţi chimici şi fizici. Sînt cunoscute foarte multe lucrări care se ocupă cu creşterea numărului de reticulări în piele prin introducerea substanţelor tanante clasice sau a altor substanţe bi- şi polifuncţionale.

Lucrarea de faţă studiază condiţiile de obţinere şi proprietăţile peliculelor din soluţii totale de colagen, în vederea utilizării lor în scopuri medicale.

**2. Partea experimentală. 2.1.** *Mod de lucru şi aparatură.* Ca materie primă a fost utilizat şpaltul de piele gelatină cenuşărită, supusă unui tratament obişnuit de decalcificare (HCl 0,3 %, flotă 300 %, $NH_4Cl$ 0,8 %).

În vederea solubilizării s-a făcut un pretratament alcalin cu 10 % NaOH şi 1 M $Na_2SO_4$, flotă 300 %. Durata tratamentului s-a stabilit la 48 ore, $t = 20°C$. După terminarea tratamentului materialul, foarte umflat, a fost spălat intens cu apă pînă la un pH cca 7. Se lasă în repaus 12—14 ore cu acid acetic 0,5 M (flotă 1 000 %). pH-ul este 3,5. În caz contrar este adus la această valoare cu ajutorul unor cantităţi mici de soluţie acid acetic 0,5 M. Materialul bine omogenizat este trecut printr-o sită cu 40 ochiuri/$cm^2$. Rezultă soluţii foarte vîscoase, cu aspect de gel şi substanţă uscată 1,50—1,84 %.

Soluţiile astfel obţinute au fost diluate la 0,3—1 % substanţă uscată şi din ele s-au turnat pelicule. Pentru obţinerea peliculelor, materialul, adus la concentraţia dorită, a fost amestecat cu plastifiant şi agent de reticulare, supus dezaerării şi apoi turnat în forme de sticlă căptuşite cu polietilenă. Evaporarea solventului s-a făcut în aer, la 25°C, cu şi fără tiraj forţat.

Peliculele obţinute au fost analizate din punct de vedere al solubilităţii. S-a făcut solubilitatea (1 : 500) în ser fiziologic (soluţie 0,9 % NaCl în apă bidistilată, adusă la pH = 7 cu cîteva picături de soluţie NaOH 3 %) în soluţii acide (0,5 M acid acetic cu pH = 3) şi în soluţii alcaline cu pH = 11, realizate cu NaOH 3 %. Probele au fost menţinute în contact cu solventul timp de 30—50 zile, la temperatura de 25°C, fără agitare.

Pentru caracterizarea proprietăţilor fizice s-a lucrat la dinamometrul „Instron" produs de o firmă londoneză, special pentru pelicule.

**2.2.** *Rezultate şi discuţii.* Prima condiţie cerută peliculelor de colagen reconstituit este lipsa bulelor de aer. Pentru eliminarea acestora se pot adopta două direcţii: 1) micşorarea concentraţiei şi 2) supunerea materialului pregătit pentru turnare acţiunii vidului în vederea evacuării aerului. Modificîndu-se condiţiile tratamentului preliminar se pot obţine variaţii ale vîscozităţii, la aceeaşi concentraţie, prin micşorarea masei moleculare dar această posibilitate nu a făcut obiectul lucrării de faţă.

Încercările de a dezaera soluţia cu $c = 1$ % (grame substanţă uscată la 100 g soluţie) s-au soldat cu eşec, peliculele obţinute fiind practic o masă poroasă, chiar la un vid de 450 mm col. Hg, menţinut timp de 24 ore. Con-

centrația respectivă se va putea lua în discuție doar cînd se va avea în vedere obținerea de materiale poroase. La $c = 0{,}5$ % s-au obținut pelicule fără bule de aer, însă uscarea durează foarte mult, chiar în cazul turnării repetate. În tabelul 1 sînt prezentate valorile rezistenței la tracțiune și alungirile pentru pelicule cu $c = 0{,}5$ și 0,8 %, la diferite procente de plastifiant (glicerină).

**Tabelul 1**

*Rezistențele la tracțiune și alungirile peliculelor de colagen reconstituit în prezența glicerinei*

| glicerină (față de substanța uscată) % | | 62,5 | 125 | 187,5 | 250 | 312,5 | 375 | 437,5 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\sigma$ kgf/mm² | $c = 0{,}8$ | 0,98 | 1,09 | 1,10 | 0,82 | 0,51 | 0,53 | 0,32 |
| | $c = 0{,}5$ | 0,25 | 0,32 | 0,20 | — | — | — | 0,19 |
| $\varepsilon$ % | $c = 0{,}8$ | 11,7 | 18,2 | 18,1 | 22,1 | 22,8 | 23,6 | 24,2 |
| | $c = 0{,}5$ | 3,3 | 4,1 | 3,5 | — | — | — | 6,5 |

*Observație.* Valorile pentru $\sigma$ și $\varepsilon$ în cazul $c = 0{,}8$ % s-au obținut din pelicule cu cantități diferite de substanță uscată (100, 150 și 200 g soluție). Pentru același procent de glicerină, raportat la substanța uscată, valorile sînt sensibil apropiate, deci factorul determinant rămîne concentrația.

Rezultatele mult mai mici, pentru rezistența la tracțiune, în cazul $c = 0{,}5$ %, arată clar că nu poate fi utilizată metoda scăderii concentrației sub o anumită limită ca să se obțină pelicule fără bule de aer.

Tot din tabelul 1 se observă că, în cazul soluțiilor cu $c = 0{,}8$ %, rezistența la tracțiune crește cu procentul de glicerină pînă la un maxim (apreciat la 125 % glicerină față de substanța uscată) și apoi scade. Valoarea optimă pentru procentul de glicerină (din punct de vedere al rezistenței mecanice) este aceeași pentru cele două concentrații discutate.

S-au executat și pelicule cu etilen-diamină ca agent de reticulare, fără adaos de glicerină. Pentru realizarea echivalenței s-au considerat [5], [7] 261 grupe funcționale reacționabile cu $-NH_2$ la fiecare lanț alfa (261. 3/2 molecule etilen-diamină pentru o macromoleculă de colagen).

În tabelul 2 sînt prezentate caracteristicile fizico-mecanice ale peliculelor obținute în cazul utilizării etilen-diaminei ca agent de reticulare.

**Tabelul 2**

*Rezistențele la tracțiune și alungirile peliculelor de colagen reconstituit în prezența etilen-diaminei*

| ml etilen-diamină | 0,1 | 0,15 | 0,20 | 0,25 | 0,30 | 0,40 | 0,45 | 0,50 | 1,00 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\sigma$ kgf/mm² | > 1,33* | 0,98 | 0,91 | 0,69 | 0,48 | 0,40 | 0,26 | 0,21 | 0,19 |
| $\varepsilon$ % | 4,55 | 5,25 | 9,75 | 4,80 | 3,38 | 8,80 | 6,45 | 4,15 | 14,10 |

* Una din probele solicitate a necesitat pentru rupere mai mult de 2 kgf, cît putea înregistra aparatul. În calcul s-a considerat valoarea 2.

Conform stoechiometriei stabilite, trebuia adăugat 0, 1 ml etilen-diamină la o probă. Valoarea rezistenţei la rupere pentru această cantitate este mai mare decît cea mai ridicată rezistenţă în cazul adăugirii de glicerină (tabelul 1), pentru aceleaşi condiţii de lucru. Alungirea mai mică (4,55 faţă de 18,2 %) constituie un argument în plus pentru ipoteza reticulării. Trebuie totuşi remarcat că peliculele cu etilen-diamină nu au necesitat plastifiant. Cantităţile de etilen-diamină majorate faţă de stoechiometria stabilită micşorează mult rezistenţa la rupere a probelor (0,19 faţă de 1,33 kgf/mm$^2$). Faptul că etilen-diamina a mărit rezistenţa peliculelor în urma unui proces de reticulare este susţinut şi de rezistenţa mult mai slabă a peliculelor obţinute în aceleaşi condiţii dar cu adaos de soluţie 4 % alcool polivinilic în cantităţi crescătoare. În tabelul 3 sînt prezentate rezultatele obţinute.

**Tabelul 3**

*Rezistenţele la tracţiune şi alungirile peliculelor de colagen reconstituit în prezenţa alcoolului polivinilic*

| ml PVA 4 % | 1 | 3 | 3 | 4 | 10 | 15 | 17,5 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| % PVA | 3,4 | 10 | 13,4 | 16,6 | 33,2 | 49,8 | 58,3 |
| $\sigma$ kgf/mm$^2$ | 0,89* | 0,47 | 0,79 | 0,58 | 0,32 | 0,47 | 0,54 |
| $\varepsilon$ % | 1,4 | 1,2 | 1,0 | 1,4 | 2,5 | 2,55 | 2,5 |

*) O singură determinare.

Valoarea maximă a rezistenţei, în cazul alcoolului polivinilic, este mai mică decît valorile obţinute la adăugarea de etilen-diamină sau glicerină. De altfel, variaţia statistică a rezistenţelor cu creşterea cantităţii de polivinilalcool probează că s-a format un simplu amestec fizic şi nu asociate macromoleculare stabilizate prin legături de hidrogen. Cantitatea de alcool polivinilic adăugată fiind mare în raport cu materialul proteic (tabelul 3) are loc probabil o interpătrundere a catenelor polimerului sintetic cu macromoleleculele de colagen care împiedică reagregarea acestora atît lateral cît şi unidirecţional.

În vederea utilizării în medicină este interesant de studiat reconstituirea colagenului în prezenţa calciului.

Pentru a nu se introduce, deocamdată, noi parametri în discuţie, adăugarea de calciu s-a realizat cu ajutorul unei soluţii 1 % acetat. În acest fel se elimină influenţa altor ioni asupra reconstituirii, ionul $CH_3COO^-$ fiind deja în mediul de reacţie. Considerîndu-se că numărul de grupe funcţionale capabile de a reacţiona cu calciul este acelaşi ca în cazul reacţiei cu grupa $-NH_2$ s-a calculat că ar trebui adăugaţi, la 1,2 g substanţă uscată, 25 ml soluţie 1 % $Ca(CH_3COO)_2$. Peliculele obţinute în aceste condiţii au fost rigide, friabile şi cu exudaţii. Din acest motiv cantitatea de calciu adăugată a fost mult micşorată (tabelul 4). Se pare că prezenţa calciului în cantităţi mici creşte rezistenţa la tracţiune a colagenului reconstituit. Este totuşi deosebit de interesant faptul că, cu creşterea cantităţii de calciu (fără să se ajungă la cea calculată stoechiometric), rezistenţa la tracţiune scade.

Tabelul 4

*Rezistențele la tracțiune și alungirile peliculelor din colagen reconstituit cu adaos de calciu, din soluții cu c = 0,6 % și 125 % glicerină (la substanță uscată)*

| ml sol. 1 % $Ca(CH_3COO)_2$ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| σ kgf/mm² | 0,96 | 0,67 | 0,82 | 0,84 | 0,54 | 0,75 | 0,94* | 0,33 | 0,41 | 0,42 |
| ε % | 10,0 | 7,1 | 10,3 | 6,3 | 4,1 | 4,0 | 5,6* | 3,9 | 3,7 | 2,7 |

*) O singură valoare.

Comportarea peliculelor de colagen reconstituit în medii diferite confirmă rezultatele obținute în cazul solicitării la tracțiune. În tabelul 5 sînt prezentate cîteva din rezultatele obținute.

Tabelul 5

*Comportarea în diferite medii a peliculelor de colagen reconstituit în prezența glicerinei (30 zile, t = 25°C)*

| glicerină adăugată % | | | 62,5 | 125 | 187,5 | 250 | 312,5 | 375 | 437,5 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Pierderi de substanță | ser fiziologic | c = 0,8% | 41,48 | 40,95 | 50,94 | 63,10 | 69,69 | 72,54 | 74,75 |
| | | c = 0,5% | — | 63,65 | 69,91 | — | — | 74,13 | 86,97 |
| | soluție acidă | c = 0,8% | 53,15 | 50,63 | 53,97 | 66,46 | 69,46 | 75,03 | 76,52 |
| | | c = 0,5% | 60,71 | 67,04 | 67,51 | — | — | 72,69 | 77,77 |
| | soluție alcalină | c = 0,8% | dizolvare totală ; soluția este ușor opalescentă ; se mai observă conturul peliculelor care dispare la o ușoară agitare | | | | | | |
| | | c = 0,5% | | | | | | | |

În ser fiziologic pierderile de substanță cresc cu procentul de glicerină. Cum procentul de glicerină este ridicat, din colagenul reconstituit s-a dizolvat extrem de puțin. Ușoara scădere a pierderilor de substanță pentru 125 % glicerină arată o legare mai puternică la această cantitate, stabilită optimă din punctul de vedere al rezistenței la tracțiune. Interesant este faptul că, în soluție acidă, pierderile de substanță sînt foarte apropiate de valorile obținute în ser fiziologic. Acest fapt dovedește că reagregarea a format o serie de legături rezistente în mediu acid. Soluția alcalină a dizolvat total probele, ca urmare a unei hidrolize intense.

În tabelul 6 se prezintă cîteva date asupra solubilității peliculelor obținute în prezența etilen-diaminei. Cantitatea mică de substanță pierdută (comparativ cu peliculele obținute în prezența glicerinei) pentru adaosul stoechiometric de etilen-diamină susține ipoteza reticulării. În mediu alcalin și aceste pelicule s-au dizolvat total, deci atacul alcalin este deosebit de puternic. În mediu acid pierderile de substanță sînt mari, ajungîndu-se chiar pînă la dizolvări totale. Probabil legătura grupei $-NH_2$ cu macromoleculele de colagen este sensibilă în mediu acid.

**Tabelul 6**

*Comportarea în diferite medii a peliculelor din colagen reconstituit în prezenţa etilen-diaminei (c = 0,8 %, timp 30 zile, t = 25°C)*

| etilen-diamină ml | | 0,1 | 0,15 | 0,20 | 0,25 | 0,30 | 0,35 | 0,40 | 0,45 | 0,5 | 1 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Pierderi de substanţă % | ser fiziologic | 15,81 | 55,14 | 32,59 | 83,37 | 67,64 | 53,39 | 85,31 | 69,70 | 59,89 | 90,10 |
| | soluţie acidă | 71,85 | — | 95,44 | 95,87 | 98,19 | 98,00 | 93,33 | 93,97 | dizolvare totală | |
| | soluţie alcalină | dizolvare totală ; soluţia este uşor opalescentă cu urme de pelicule ce dispar la o uşoară agitare | | | | | | | | | |

În tabelul 7 sînt prezentate comportările în aceiaşi solvenţi ale peliculelor obţinute în prezenţa calciului. În serul fiziologic cantitatea de substanţă pierdută scade cu creşterea procentului de calciu adăugat. În plus apare o micşorare a solubilităţii în soluţia alcalină, fenomen neîntîlnit la nici un alt tip de pelicule. Din aceste date s-ar părea că totuşi adăugarea de calciu favorizează reagregarea colagenului.

**Tabelul 7**

*Comportarea în diferite medii a peliculelor din soluţii totale de colagen, reconstituit în prezenţa adaosului de calciu (c = 0,3 %, 83,3 % glicerină, faţă de substanţa uscată)*

| soluţie 1 % $Ca(CH_3COO)_2$ ml | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Pierderi de substanţă % | ser fiziologic | 54,83 | 52,49 | 41,31 | 41,00 | 40,04 | 36,64 |
| | soluţie alcalină | 83,00 | 80,50 | 94,89 | 97,61 | dizolvare totală | |

**3. Concluzii.** 1. Obţinerea soluţiilor „totale" de colagen deschide perspective serioase în utilizarea raţională şi eficientă a acestuia.

2. Pentru a obţine pelicule fără bule de aer dar cu suficientă rezistenţă mecanică, concentraţia soluţiilor de plecare, în cazul tratamentului alcalin enunţat, trebuie să fie 0,7 —0,8 %.

3. Optimul cantităţii de glicerină este la 125 % adaos faţă de substanţa uscată.

4. Adăugarea de etilen-diamină în soluţia de colagen dă cele mai bune rezultate în privinţa rezistenţei la tracţiune şi a micşorării solubilităţii în ser fiziologic dar măreşte substanţial solubilitatea în acid.

5. Adăugarea sărurilor de calciu (acetat), în prezenţa glicerinei, deşi nu măreşte foarte mult rezistenţa, micşorează solubilitatea, chiar în mediu alcalin.

*Primită la 25 aprilie 1978*

*Institutul politehnic, Iaşi,*
*Catedra de tehnologia chimică a produselor textile, pielii şi înlocuitorilor*

## BIBLIOGRAFIE


1. Gross I., Higherberger I.H., Schmitt F.O., Proc. U.S. Nat. Acad. Sci., 1 (1955).
2. Botez—Trandafir V., Teză de doctorat, Iaşi, 1973.
3. Kang H.A., Nagai Y., Piez K.A., Gross I., Biochemistry, *5*, 509 (1966).
4. Trandafir V., Chiriţă Gh., Ind. Uşoară, *4*, (1973).
5. Chiriţă Gh., Ionescu—Boeru C., *Bazele fabricării pieilor*. Ed. tehn., Buc., 1975.
6. Reitmayer P., Gerontology (Basel), **22** (6) (1976).
7. Реих Г., Коллаген, М., 1969
8. Cioca Gh., Teză de doctorat, Iaşi, 1974.
9. Cioca Gh., Ind. Uşoară, *19* (*12*) (1972).
10. Norman, Grant,, Alburn, Biochemistry, *4*, 1 271 (1965).
11. Urban J., Michal V., Pr. Inst. Przem. Skorzanego, *17* (1973).
12. Cioca Gh., Chiriţă Gh., Ind. Uşoară, *3*, 103 (1975).
13. Hisao Sato M., Brevet francez, *1539174*, 5. VIII. 68.
14. Johnson, Johnson, Brevet austriac, *223925*, 1966.
15. *** Brevet american, *3408916*, 1968.
16. Dawidowicz, Bohdan ş.a., Brevet polonez, *68845*, 25. XI. 1973.
17. Davidson R.J., Cooper D.R., Nature, *217*, 168 (1968).
18. Kühn K., Chem. unser Zeit Dtsch., 8 (*4*) (1974).
19. Chiriţă Gh., *Tehnologia pielii şi blănurilor*. Vol. I—II, Ed. did. şi ped., Buc. 1966.
20. Bruns R.R., Gross J., Biopolymers, **13**, 931—941 (1974).
21. Lehninger L.A., *Bases moléculaires de la structure et des fonctions cellulaires*. Flammarion Médicine, Paris, 1972.
22. Hurych J., Nath. Naturwiss. Reihe, **22** (5) (1973).
23. Mihailov A.N., Zaides A.L., J.S.L.T.C., *2*, 86 (1963).
24. Hurych J., Nordwig A., Kozarstvi, **17** (8), 251—253 (1967).
25. Bowes J.H., Cater C.W., J. Appl. Chem., **15** (7), 296 (1965).
26. Hayashi, Toshihiko, Nagai Yutako, J. Biochem. (Tokio), **75** (3), 651 (1974).


## INVESTIGATIONS ON OBTAINING AND CHARACTERIZATION OF COLLAGEN FILMS


### (Summary)

The limed skin treated with alkaly was disolved in 0.5 M acetic acid. From the obtained solution were cast with different aditives, which were then characterized from the point of vue mechanical strength and solubility in alkaline and acid solutions, and in physiological serum. The best results were obtained for the films with 125 % of glycerine and small quantities of calcium.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXIV (XXVIII), Fasc. 1—4, 1978
Secţia VII
TEXTILE-PIELĂRIE

C. Z. 661.2

# FORMAREA UNOR COMPUŞI CU LEGĂTURI S—S ÎN MOLECULĂ

## II. COMPUŞI OBŢINUŢI DIN $S_2Cl_2$ ŞI $(NH_2CS)_2$

DE

I. ROŞCA, ELENA ŞTEFANCU, V. MACOVEI şi DRAGOŞ ŞTEFANCU

**1. Introducere.** Deşi ditiooxamida $(H_2NCS)_2$ ar putea fi reprezentată în două forme structurale „cis" şi „trans", în literatura de specialitate se justifică în numeroase lucrări [1] ... [12] numai prezenţa formei „trans" şi a derivaţilor corespunzători acestei structuri iar asupra existenţei derivaţilor proveniţi de la forma „cis" se fac referiri foarte puţine [13]. Forma „cis"

$$\begin{array}{l} H_2N - C = S \\ \quad\quad\quad | \\ H_2N - C = S \end{array}$$

este defavorizată de prezenţa a doi atomi de sulf cu volum mare de aceeaşi parte a celor doi atomi de carbon şi de împiedicarea sterică a grupărilor $NH_2$. Forma „trans"

$$\begin{array}{l} H_2N - C = S \\ \quad\quad\quad | \\ S = C - NH_2 \end{array}$$

este favorizată în această privinţă şi va prezenta stabilitate maximă.

În această lucrare prezentăm un studiu bazat pe date experimentale asupra structurii compuşilor rezultaţi din reacţia dintre

$$\begin{array}{l} H_2N - C = S \\ \quad\quad\quad | \\ S = C - NH_2 \end{array}$$

(DTOA) şi $S_2Cl_2$.

**2. Partea experimentală. 2.1.** *Sinteza.* Într-un balon prevăzut cu refrigerent ascendent se introduc cantităţi echimolare de $(H_2NCS)_2$ şi $S_2Cl_2$ într-un solvent organic (cloroform, acetonă, eter etc.) astfel încît să se asigure o concentraţie iniţială a reactanţilor de maxim 1 m. Conţinutul balonului se menţine la temperatura de fierbere a solventului pînă cînd nu se mai constată degajare de HCl. După desăvîrşirea reacţiei se îndepărtează solventul prin fierbere iar produsul de reacţie se spală cu alcool şi se usucă. Produsul obţinut are culoare brun închis. Se înmoaie apoi se topeşte ca o masă amorfă la temperatura de peste 100°C. Este foarte aderent pe suprafeţe metalice, sticlă şi mase plastice. Se solvă parţial în benzen, cloroform,

etc. Masa moleculară a fracţiunii dizolvate în benzen, determinată crioscopic, este 1 500. Analiza elementară indică următoarea compoziţie :

| | C% | S% | N% |
|---|---|---|---|
| experimental | 9,61 | 78,22 | 11,50 |
| teoretic | 9,75 | 78,04 | 11,38 |

**2.2.** *Spectre de raze X.* Spectrele de raze X au fost înregistrate utilizînd instalaţia „Kristalloflex—Siemens" cu tub Röntgen cu radiaţii Cu(K) filtrate prin Ni, tensiune anodică 35 kV şi curent 12 mA. Tehnica iradierii s-a făcut prin transmisie folosind explorarea continuă a spectrului de difracţie cu un contor Geiger—Müller montat pe un goniometru de textură. Domeniul de difracţie a cuprins unghiul de $2\theta = 10 - 45°$. Din spectrele de raze X s-a dedus că produşii studiaţi au numai o stare de ordonare locală caracteristică stării amorfe.

**2.3.** *Determinarea conductibilităţii electrice.* Conductibilitatea electrică s-a determinat în intervalul de temperatură 20° ... 100°C pe pastile de substanţă cu diametrul de 12 mm, obţinute prin presare la o presiune de 10 t/cm$^2$. Experimentările au fost efectuate la un megaohmmetru Tesla 283 folosind electrozi de aluminiu cu secţiunea transversală de 1 cm$^2$. Din valorile conductibilităţii electrice determinate experimental s-a calculat energia de activare din relaţia

$$\log \sigma = \log \sigma_0 - \frac{\Delta E}{2KT\ 2{,}3}.$$

Prin reprezentarea grafică a acestei relaţii, trecînd în ordonate valorile $-\log \sigma$ şi în abscisă valorile $1/(4{,}6\ KT)$, se obţine o dreaptă cu panta $\Delta E$ şi ordonata la origine $-\log \sigma_0$ (fig. 1).

Valorile conductibilităţii electrice [$\Omega^{-1}cm^{-1}$], $\sigma_0$ şi $\sigma_{25}$ rezultate din determinările experimentale sînt respectiv $1{,}13.10^{-11}$ şi $1{,}13.10^{-16}$. Valoarea energiei de activare determinată experimental este 0,575 eV.

Compusul sintetizat are conductibilitatea electrică în domeniul 20 — 100°C care verifică legea clasică exponenţială a semiconductorilor.

**2.4.** *Spectre de absorbţie în domeniul infraroşu.* Spectrele de absorbţie în IR ale DTOA şi $S_2Cl_2$ şi a produsului de reacţie au fost înregistrate pentru domeniul 400 —4 000 cm$^{-1}$ la un aparat de tip Perkin—Elmer, model 337, prevăzut cu două reţele. Produsul reacţiei dintre DTOA şi $S_2Cl_2$ prezintă spectrul de absorbţie în IR din fig. 3, care comparat cu spectrele de absorbţie în IR ale DTOA şi $S_2Cl_2$ din fig. 4, respectiv fig. 2, conduce la următoarele consideraţii :

a) În zona spectrală de 3,1 $\mu$ se constată o bandă intensă, lată, cu un maxim la 3 400 cm$^{-1}$, cu un umăr lat la 3 110 cm$^{-1}$ şi altul slab la 3 013 cm$^{-1}$; această bandă este atribuită vibraţiilor de întindere ale grupei NH şi angajării acestei grupe în punţi de hidrogen. Deplasarea benzii cu 120 cm$^{-1}$ faţă de maximul de la cel mai mare număr de undă din acelaşi domeniu al spectrului DTOA şi modificarea totală a formei benzii indică angajarea grupării $NH_2$ din DTOA în reacţia chimică. Dacă la fiecare grupare amino ar reacţiona ambii hidrogeni, atunci ar trebui să dispară din spectru banda din acest domeniu, ceea ce nu se observă în realitate.

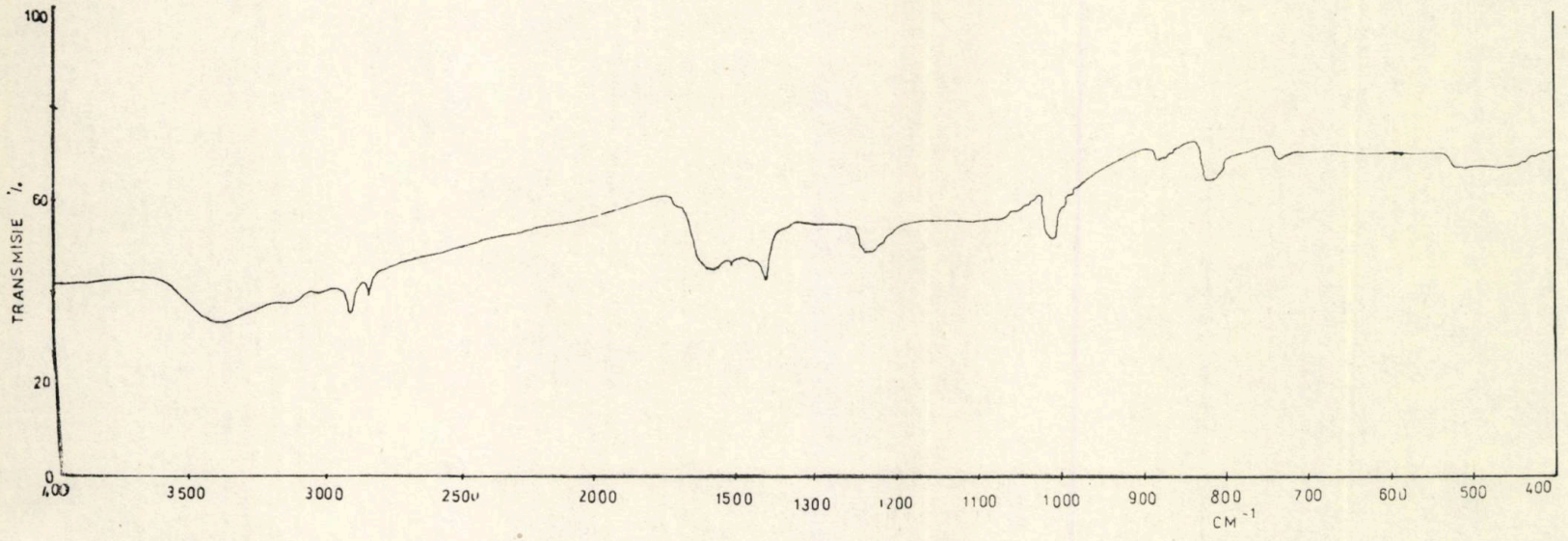



Fig. 3. — Spectrul de absorbție în IR al produsului sintetizat.

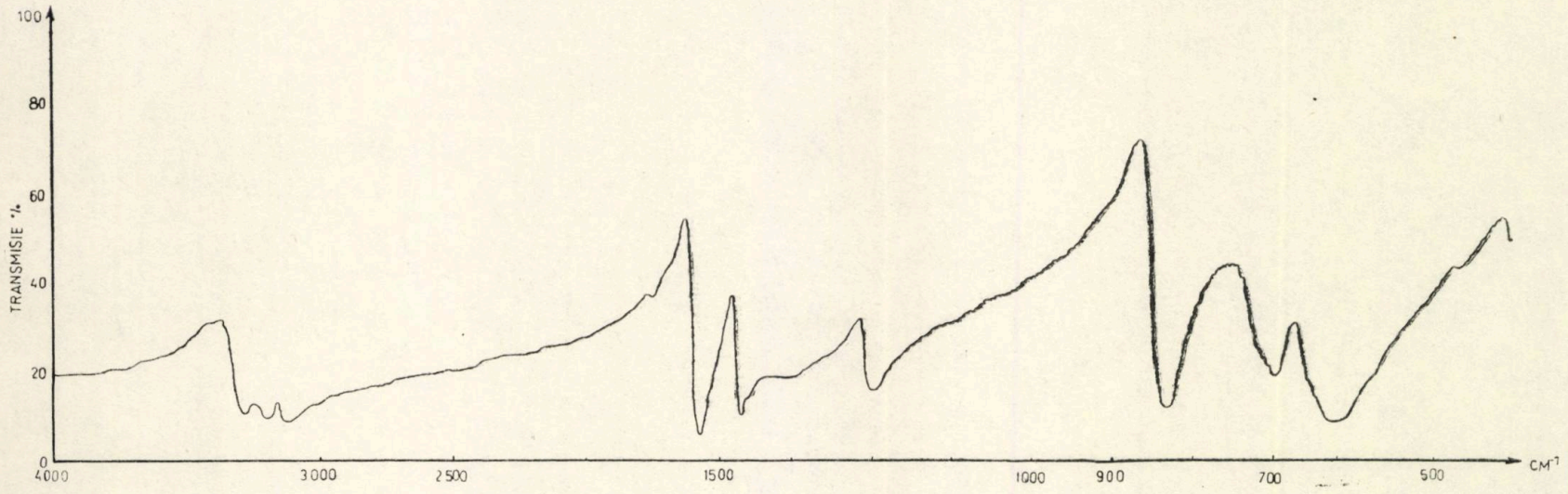
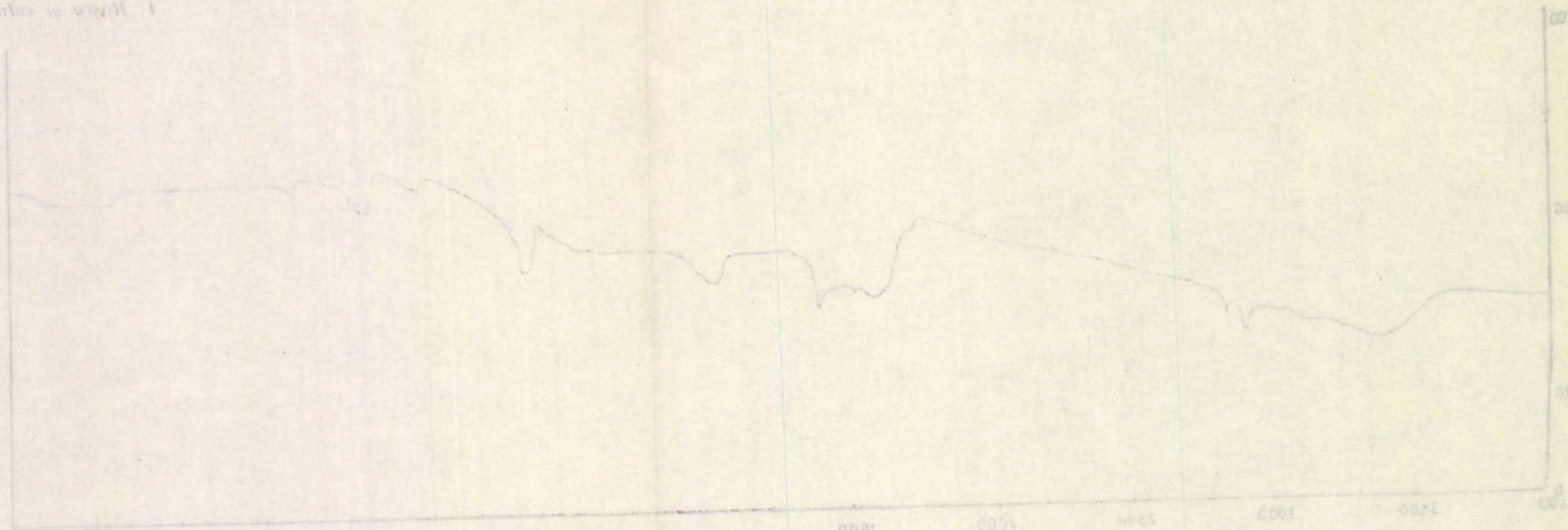
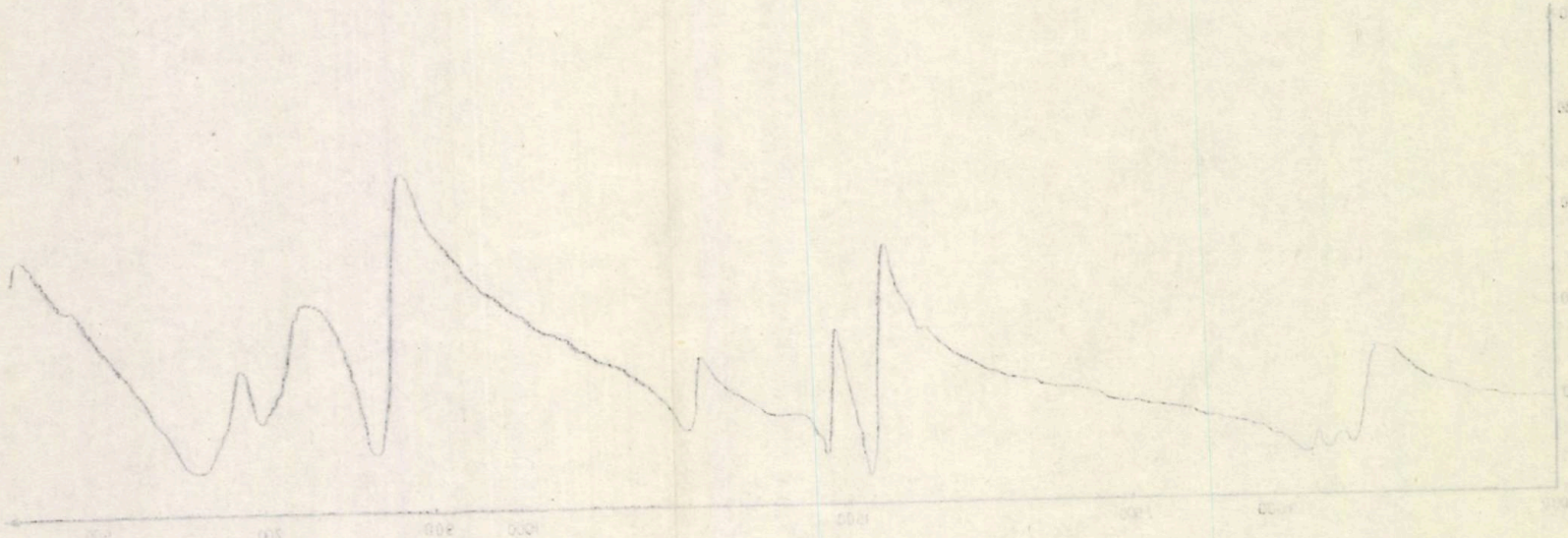



Fig. 4. — Spectrul de absorbție în IR al DTOA.





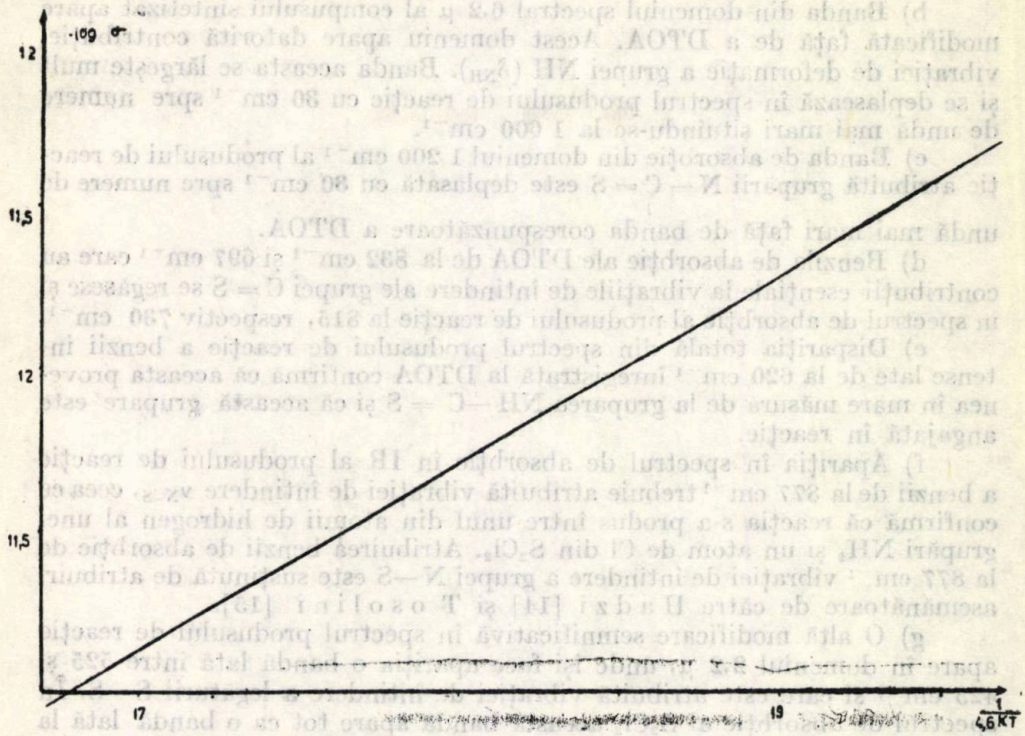



**Fig. 1. Variația conductibilității electrice cu temperatura pentru compusul sintetizat.**

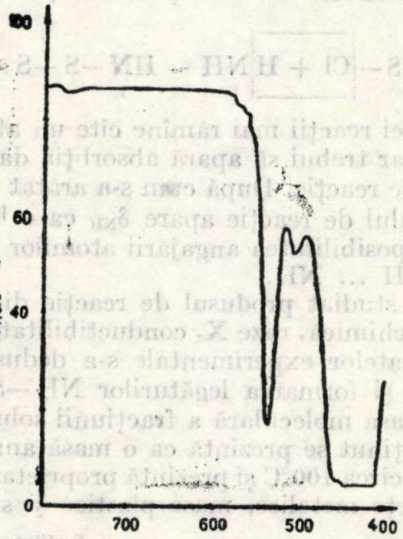



**Fig. 2. — Spectrul de absorbție în IR al $S_2Cl_2$.**

b) Banda din domeniul spectral 6,2 $\mu$ al compusului sintetizat apare modificată față de a DTOA. Acest domeniu apare datorită contribuției vibrației de deformație a grupei NH ($\delta_{NH}$). Banda aceasta se lărgește mult și se deplasează în spectrul produsului de reacție cu 30 $cm^{-1}$ spre numere de undă mai mari situîndu-se la 1 600 $cm^{-1}$.

c) Banda de absorbție din domeniul 1 200 $cm^{-1}$ al produsului de reacție atribuită grupării $N-\underset{|}{C}=S$ este deplasată cu 30 $cm^{-1}$ spre numere de undă mai mari față de banda corespunzătoare a DTOA.

d) Benzile de absorbție ale DTOA de la 832 $cm^{-1}$ și 697 $cm^{-1}$ care au contribuții esențiale la vibrațiile de întindere ale grupei C = S se regăsesc și în spectrul de absorbție al produsului de reacție la 815, respectiv 730 $cm^{-1}$.

e) Dispariția totală din spectrul produsului de reacție a benzii intense late de la 620 $cm^{-1}$ înregistrată la DTOA confirmă că aceasta provenea în mare măsură de la gruparea $NH-\underset{|}{C}=S$ și că această grupare este angajată în reacție.

f) Apariția în spectrul de absorbție în IR al produsului de reacție a benzii de la 877 $cm^{-1}$ trebuie atribuită vibrației de întindere $\nu_{N-S}$, ceea ce confirmă că reacția s-a produs între unul din atomii de hidrogen al unei grupări $NH_2$ și un atom de Cl din $S_2Cl_2$. Atribuirea benzii de absorbție de la 877 $cm^{-1}$ vibrației de întindere a grupei N—S este susținută de atribuiri asemănătoare de către H a d z i [14] și T o s o l i n i [15].

g) O altă modificare semnificativă în spectrul produsului de reacție apare în domeniul 2,2 $\mu$, unde își face apariția o bandă lată între 525 și 425 $cm^{-1}$ și care este atribuită vibrației de întindere a legăturii S—S. În spectrul de absorbție al $S_2Cl_2$ această bandă apare tot ca o bandă lată la aproximativ 437 $cm^{-1}$.

h) Dispariția totală a benzii de absorbție datorate vibrației de întindere a grupei Cl—S, care apare în spectrul $S_2Cl_2$ la aproximativ 543 $cm^{-1}$, confirmă substituirea atomilor de clor prin reacția:

$$HN\boxed{H+Cl}-S-S-\boxed{Cl+H}NH \rightarrow HN-S-S-NH+2\,HCl.$$

Deoarece în urma acestei reacții mai rămîne cîte un atom de hidrogen legat de atomul de azot ar trebui să apară absorbția datorată grupării NH în spectrul produsului de reacție. După cum s-a arătat mai sus, în spectrul de absorbție al produsului de reacție apare $\delta_{NH}$ ca o bandă lată la 1 600 $cm^{-1}$, care confirmă și posibilitatea angajării atomilor de azot în legături de hidrogen de tipul H ... NH.

**3. Concluzii.** S-a studiat produsul de reacție dintre DTOA și $S_2Cl_2$ prin metodele: analiză chimică, raze X, conductibilitate electrică și spectre IR. Din analiza rezultatelor experimentale s-a dedus că are loc reacția grupării $NH_2$ cu $S_2Cl_2$ și formarea legăturilor NH—S—S—.

S-a determinat masa moleculară a fracțiunii solubile în benzen, care este 1 500. Produsul obținut se prezintă ca o masă amorfă cu un domeniu de înmuiere ce începe la circa 100°C și prezintă proprietate de semiconductor. Este aderent pe suprafețe metalice, mase plastice și sticlă.

*Primită la 14 octombrie 1978*

*Institutul politehnic, Iași,*
*Catedra de chimie anorganică și analitică*

## BIBLIOGRAFIE

1. Piper T.S., J. Am. Chem. Soc., *30*, 80 (1958).
2. Barcelo J., Spectrochim. Acta, *10*, 245 (1958).
3. Scott T.R. Jr., Wagner E.L., J. Chem. Phys., *30*, 465 (1959).
4. Milligan B., Spinner E., Swan I., J. Chem. Soc., 1919 (1961).
5. Prevorsek D., J. Phys. Chem., *66*, 769 (1962).
6. Macovei P.V., Robinson W.D., Appl. Spectroscopy, *19*, 48 (1965).
7. Rao C.N.R., *Chemical Applications of Infrared Spectroscopy*. Acad. Press, New York, 1963.
8. Elmore D.T., J. Chem. Soc., 3 489 (1958).
9. Suzuki I., Bull. Chem. Soc. Japan, *35*, 1 448 (1962).
10. Suzuki I., Bull. Chem. Soc. Japan, *35*, 1 456 (1962).
11. Suzuki I., Bull. Chem. Soc. Japan, *35*, 1 286 (1962).
12. Golgoţiu T., Apostolescu M., Macovei V., Bul. Inst. polit. Iaşi (sub tipar).
13. Xavier J., Rây P., J. Indian Chem. Soc., *35*, 245 (1958).
14. Hadzi D., J. Chem. Soc., 847 (1957).
15. Tosolini G., Chem. Ber., *94*, 2 731 (1961).

## THE FORMATION OF SOME COMPOUNDS WITH S—S BONDS IN MOLECULE

### II. Compounds resulting from $S_2Cl_2$ and $(H_2NCS)_2$

(Summary)

This work deals with the condition of the formation of compounds resulting from $S_2Cl_2$ and $(H_2NCS)_2$. The NMR, IR, and X-ray spectra are investigated and a structural formula is proposed for these compounds. Also, were tested their properties as semiconductors and the thermal stability, adhesiveness and chemical reactivity were studied.

## BIBLIOGRAFIE


1. Piper T.S., J. Am. Chem. Soc., 30, 80 (1958).
2. Barcelo J., Spectrochim. Acta, 10, 245 (1958).
3. Scott T.R. Jr., Wagner E.L., J. Chem. Phys., 30, 465 (1959).
4. Milligan B., Spinner E., Swan I., J. Chem. Soc., 1919 (1961).
5. Prevorsek D., J. Phys. Chem., 66, 769 (1962).
6. Macovei P.V., Robinson W.D., Appl. Spectroscopy, 19, 48 (1965).
7. Rao C.N.R., Chemical Applications of Infrared Spectroscopy, Acad. Press, New York, 1963.
8. Elmore D.T., J. Chem. Soc., 3 489 (1958).
9. Suzuki I., Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 1 448 (1962).
10. Suzuki I., Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 1 456 (1962).
11. Suzuki I., Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 1 286 (1962).
12. Golgoţiu T., Apostolescu M., Macovei V., Bul. Inst. polit. Iasi (sub tipar).
13. Xavier J., Ray P., J. Indian Chem. Soc., 35, 245 (1958).
14. Hadzi D., J. Chem. Soc., 847 (1957).
15. Tosolini C., Chem. Ber., 94, 2 781 (1961).


## THE FORMATION OF SOME COMPOUNDS WITH S—S BONDS IN MOLECULE
### II. Compounds resulting from $S_2Cl_2$ and $(H_2NCS)_2$


(Summary)

This work deals with the condition of the formation of compounds resulting from $S_2Cl_2$ and $(H_2NCS)_2$. The NMR, IR, and X-ray spectra are investigated and a structural formula is proposed for these compounds. Also, were tested their properties as semiconductors and the thermal stability, adhesiveness and chemical reactivity were studied.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXIV (XXVIII), Fasc. 1—4, 1978
Secţia VII
TEXTILE-PIELĂRIE

C. D. 677.13

# INVESTIGATIONS CONCERNANT LA POINTE ET LA BASE DE LA FIBRE DE LAINE

PAR

SAVEL IFRIM et ELENA MIHAI

**1. Introduction.** Il est bien connu que la lumière du soleil et les radiations artificielles déterminent certaines actions photochimiques sur les fibres de laine [1]. Ces actions rendent la laine plus âpre et manifestent des effets oxydants sur quelques acides aminiques se trouvant dans la constitution de la kératine. Parmi les acides aminiques, la cystine et le tryptophane sont les plus sensibles aux actions photochimiques, étant suivis par la méthionine, la histidine et la tyrosine [2]. La lumière et les radiations artificielles produisent sur la laine un effet de jaunissement [3], [4] et également un effet de blanchiment [5]. Le mécanisme du jaunissement de la laine par irradiation est très complexe et il a constitué l'objet des nombreux études [6]... [9].

Les actions photochimiques et les intemperies se manifestent sur la fibre de laine simultanément avec son développement sur l'animal vivant. On comprend facilement que la pointe d'une fibre de laine est exposée aux actions extérieures un temps plus prolongé que la base de la fibre et après sa formation, la base est plus protégée que la pointe. Par conséquent il en résulte que la kératine composant la pointe de la fibre sera plus modifiée par rapport à la kératine composant la base de la fibre.

Le but de ce travail est de mettre en évidence quelques différences entre la pointe et la base des fibres de laine. Pour réaliser ce but nous avons utilisé le test avec p-dimethyle-amino-benzaldéhyde pour identifier l'altération par oxydation de la laine, les indices dynamométriques et la méthode dérivatographique d'investigation.

Dans quelques travaux antérieurs la méthode dérivatografique a été utilisée pour étudier le comportement à la destruction thermique de la laine crue et de la laine traitée en milieu alcalin [10], [11], des autres fibres protéiques [12] et également de quelques fibres synthétiques par rapport à la fibre de laine [13].

**2. Partie expérimentale.** Les investigations pratiques ont été effectuées sur les fibres de laine appartenant aux différentes régions du pays, à savoir : fibre de laine grossière de département Suceava (région de montagne), fibre de laine grossière de département Botoşani et fibre de laine mérinos de département Constanţa. La récolte des fibres a été faite sur l'animal vivant et toujours de même côté du corps.

Avant de commencer la recherche, les fibres on été dégraissées avec du tétrachlorure de carbone et lavées avec de l'eau distillée. Pendant le lavage, nous avons gardé attentivement la position du faisceau de fibres.

Pour faire les investigations, premièrement nous avons divisé le faisceau de fibres de laine en quatre parties égales, en prenant pour expérimentation seulement la partie de la pointe et la partie de la base.

a) La détection de l'oxydation de la laine s'est fait à l'aide du teste para-diméthyle-aminobenzaldéhyde. Nous avons fait ces expériences sur la pointe et sur la base de la fibre et également sur le faisceau de fibres tout entier. On a travaillé d'après la méthode connue dans la littérature [14].

b) L'obtention des courbes dérivatographiques s'est fait à l'aide d'un dérivatographe de type Paulik-Erdey M.O.M.—Budapest. Les échantillons de fibres soumis à la destruction thermique pesaient 0,0185 g chacun et on a travaillé avec une vitesse de chauffage de 11,9°/minute. Les dérivatogrammes obtenues sont présentées dans les figures suivantes, à savoir : fig. 1 représente la dérivatogramme pour la pointe de la fibre de laine Suceava, fig. 2 — pour la pointe de la fibre Botoşani, fig. 3 — pour la pointe de la fibre Constanţa, fig. 4 — pour la base de la fibre Suceava, fig. 5 — pour la base de la fibre Botoşani et fig. 6 — pour la base de la fibre Constanţa. Par analyse de ces dérivatogrammes et par calcul nous avons obtenu les données présentées dans les tableaux 1 et 2.

**Tableau 1**

| No. | Produit | Processus de destruction | Limites de témperature pour chaque processus °C | Perte en poids pour chaque processus calculée à làide des courbes D.T.G. % | Résidu % |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Pointe de la fibre Suceava | I | 20—160 | 11,54 | 2,43 |
| | | II | 160—423 | 49,60 | |
| | | III | 432—517 | 8,136 | |
| | | IV | 517—655 | 30,708 | |
| 2 | Pointe de la fibre Botoşani | I | 26—188 | 14,28 | 3,24 |
| | | II | 188—446 | 47,71 | |
| | | III | 446—540 | 15,715 | |
| | | IV | 540—672 | 22,642 | |
| 3 | Pointe de la fibre Constanţa | I | 32—170 | 9,05 | 2,21 |
| | | II | 170—446 | 45,68 | |
| | | III a. | 446—553 | 25,43 | |
| | | b. | 553—608 | 19,82 | |
| 4 | Base de la fibre Suceava | I | 20—160 | 9,758 | 3,0 |
| | | II | 160—420 | 48,00 | |
| | | III | 420—550 | 29,53 | |
| | | IV | 550—633 | 11,34 | |
| 5 | Base de la fibre Botoşani | I | 30—180 | 11,989 | 1,88 |
| | | II | 180—438 | 46,049 | |
| | | III | 438—638 | 41,96 | |
| 6 | Base de la fibre Constanţa | I | 33—177 | 6,96 | 2,43 |
| | | II | 177—440 | 45,23 | |
| | | III a. | 440—564 | 32,18 | |
| | | IV b. | 564—600 | 15,60 | |

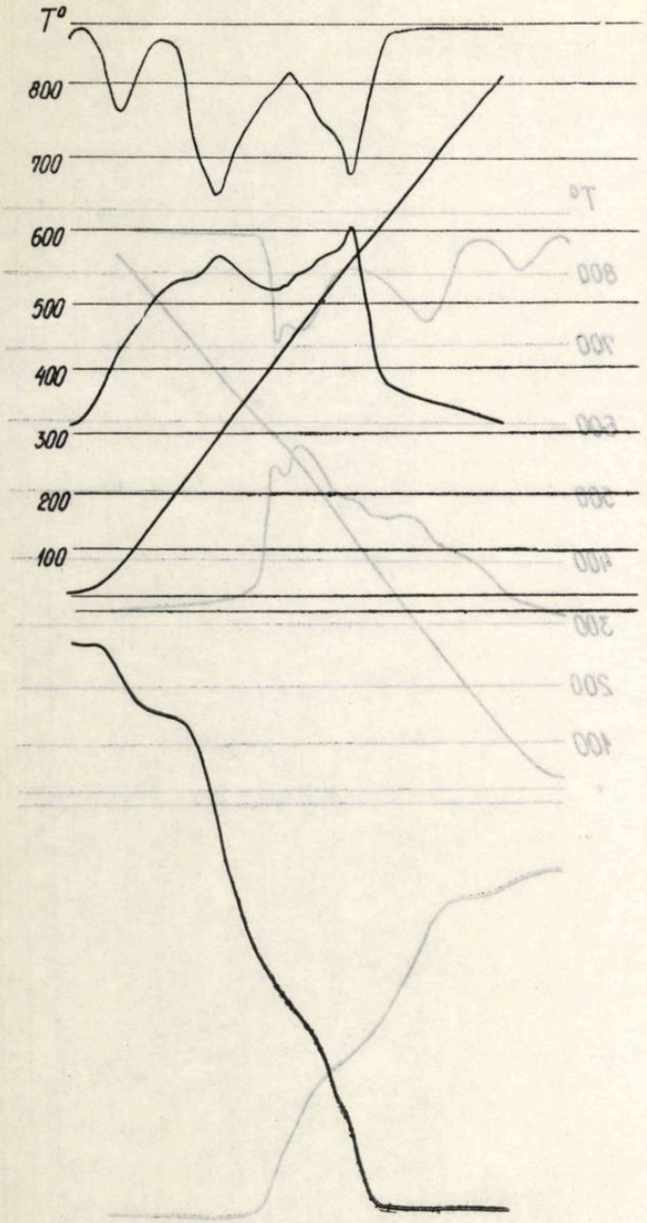



Fig. 1

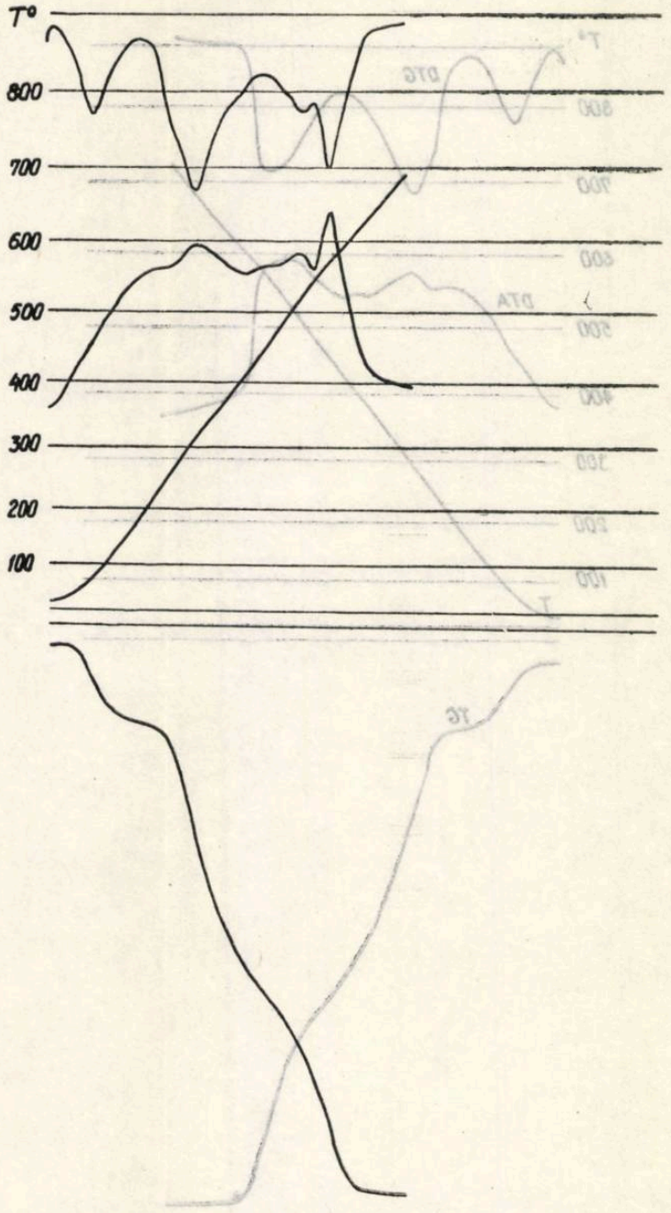



Fig. 2

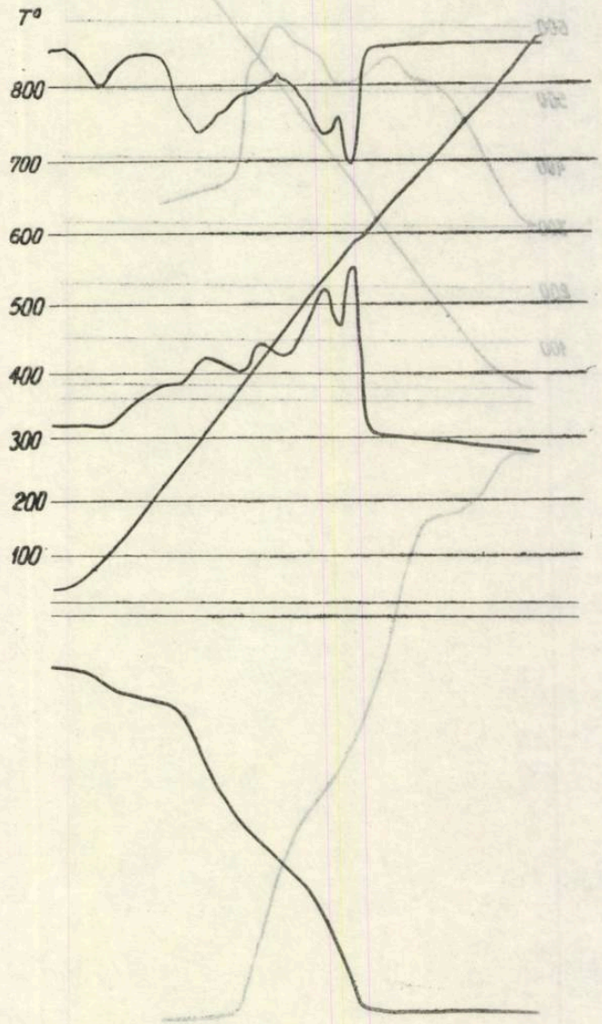



Fig. 3

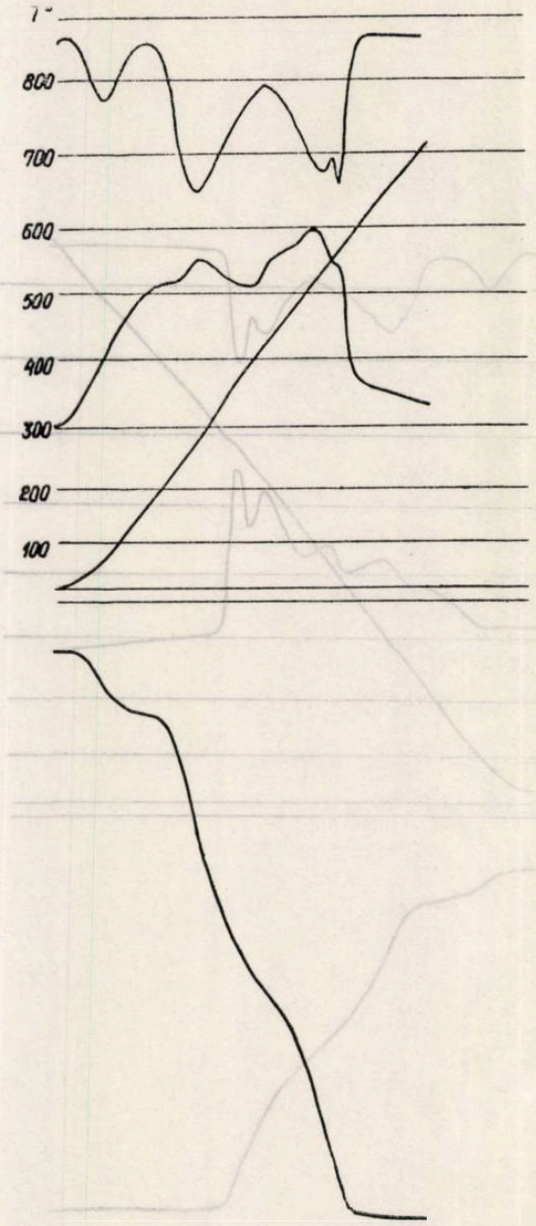



Fig. 4

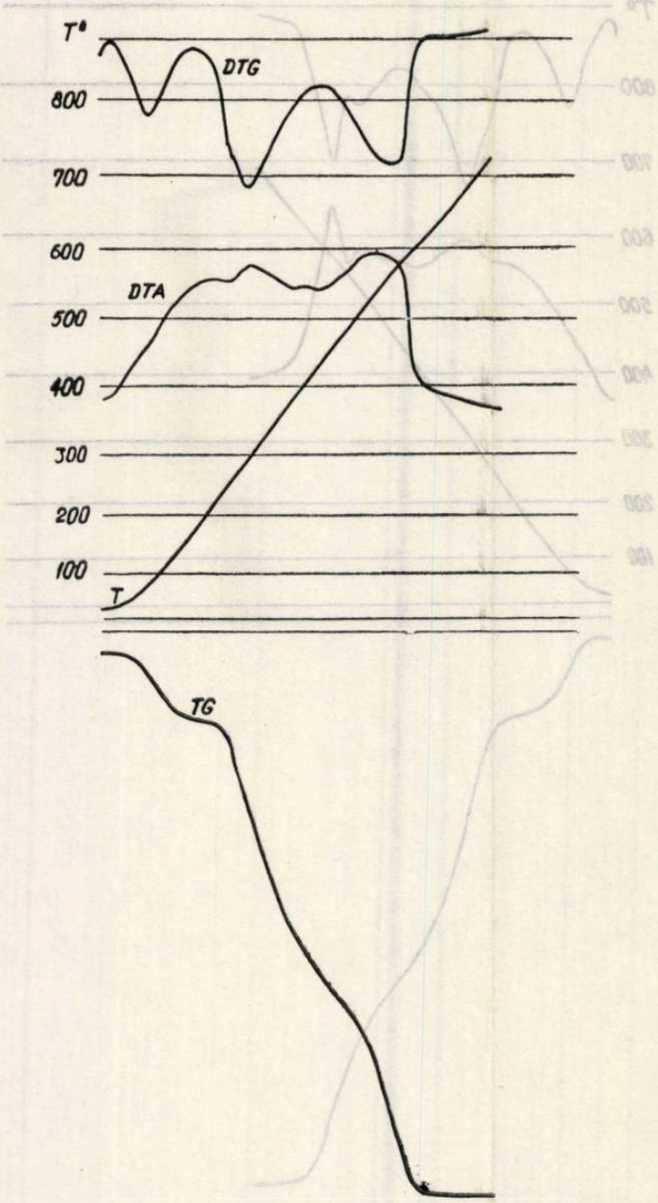



Fig. 5

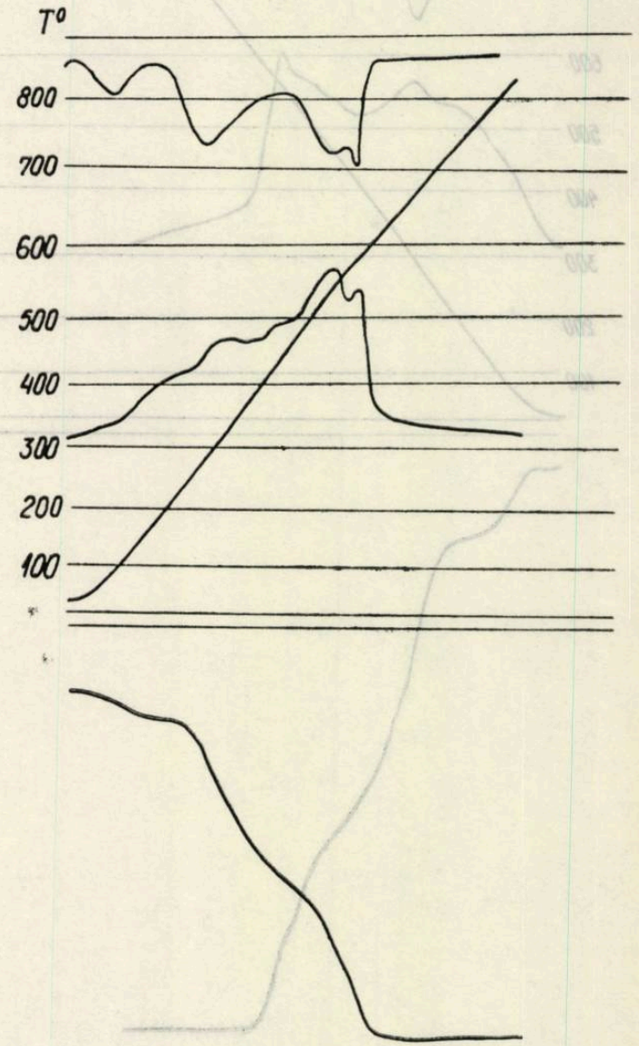



Fig. 6

Dans le tableau 1 sont présentées les limites de température pour chaque processus apparaissant à la décomposition thermique, la perte en poids pour chaque processus calculé à l'aide des courbes DTG et le résidu.

**Tableau 2**

| No. | Produit | Temperature °C | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 100 | 200 | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 |
| 1 | Pointe de la fibre Suceava | 8,92 | 12,60 | 34,12 | 56,69 | 70,07 | 96,58 | 99,99 |
| 2 | Pointe de la fibre Botoşani | 9,43 | 14,55 | 29,38 | 55,63 | 69,54 | 97,72 | 100,00 |
| 3 | Pointe de la fibre Constanţa | 6,09 | 9,05 | 25,88 | 47,83 | 63,35 | 99,12 | — |
| 4 | Base de la fibre Suceava | 7,78 | 10,37 | 33,47 | 56,04 | 70,05 | 97,55 | 98,33 |
| 5 | Base de la fibre Botoşani | 8,44 | 11,99 | 28,61 | 53,13 | 66,48 | 96,18 | 99,99 |
| 6 | Base de la fibre Constanţa | 5,02 | 7,80 | 23,48 | 46,10 | 69,63 | 100,00 | — |

Le tableau 2 contient les pertes en poids exprimées en pour-cent calcullées à l'aide des courbes T.G. et T pour différentes températures de sorte que les données résultées puissent être comparées entre elles.

c) La détermination des indices dynamometriques s'est fait à l'aide d'un dynamomètre pour fibres type „Schopper". Pour calculer la résistance à la rupture $P$ on a utilisé la relation connue

$$P = \frac{DX}{100} + G_p \quad \text{(g.f/fibre)} \tag{1}$$

où $D$ représente le poids accroché au pendule, 100 g ; $X$ indique les divisions lues sur l'échelle des résistances ; $G_p$ signifie le poids du dispositif de prétension, 1,5 g. Pour calculer l'allongement on a utilisé la relation

$$Al = \frac{X'}{L} 100, \tag{2}$$

où $X'$ représente les divisions lues sur l'échelle des allongements et $L$ signifie la longueur entre les pinces de l'appareil (20 mm).

Les données obtenues sont enregistrées dans le tableau 3 ; chaque résultat de ce tableau constitue la moyenne de 50 déterminations (puisque

**Tableau 3**

| No. | Produit | Résistance à la ruptere, gf/fibre | Allongement % |
|---|---|---|---|
| 1 | Pointe de la fibre Suceava | 49,94 | 42,80 |
| 2 | Pointe de la fibre Botoşani | 49,58 | 42,60 |
| 3 | Base de la fibre Suceava | 65,70 | 49,45 |
| 4 | Base de la fibre Botoşani | 60,75 | 48,45 |

la fibre de laine mérinos a été trop courte nous n'avons pas eu la possibilité de déterminer les indices dynamométriques, concernant la pointe et la base de cette fibre).

**3. Interprétation des résultats.** a) Par traitement de la fibre de la laine avec une solution acide de p-dimethyle-amino-benzaldéhyde en présence de l'acide chlorhydrique concentré, la fibre prend une coloration bleue-violâtre. Cette coloration apparaît même au début du traitement plus intense pour la pointe des fibres que pour la base. Après le lavage à l'eau et après le séchage des fibres à la température ordinaire, la différence concernant l'intensité de la coloration de la pointe par rapport à la base est encore plus évidente : tandis que la base de la fibre est pratiquement incolore ou très peu colorée, la pointe mentient parfaitement sa coloration bleue-violâtre. Ce teste quantitatif [14] montre que la pointe de la fibre de laine est vraiment altérée par oxydation. Dans ce processus d'oxydation photochimique, certainement c'est la cystine qui est oxydée premièrement par rupture du pont disulfurique, à côté des autres acides aminiques [1], [2]. Probablement le degré de réticulation de la kératine composant la pointe de la fibre de laine est plus petit que celui-là de la kératine se trouvant dans la base de la fibre.

b) L'observation détaillée des dérivatogrammes obtenues pour les parties des fibres analysées montre que les courbes formant ces dérivatogrammes ne sont pas identiques. On peut distinguer sans difficulté une grande ressemmblance concernant les dérivatogrammes obtenues dans le cas de la destruction thermique des pointes des fibres de laine d'un côté et de même pour les dérivatogrammes obtenues dans le cas de la destruction thermique de la base de fibres — d'autre côté. Par conséquent entre les dérivatogrammes présentées par les fig. 1, 2, 3 et celles formant les figs. 4, 5 et 6 il y a des nettes différences, lesquelles montrent l'existence des quelques différences concernant la structure chimique de la kératine formant la pointe de la fibre et la base de la fibre de laine. Indubitable ces différences ne sont pas grandes, mais la diminution du degré de réticulation peut avoir influence sur la forme des courbes dérivatographiques [10].

Par l'analyse des données formant la tableau 1 on observe dans tous les cas que le pourcentage des pertes pour le premier processus est plus grand pour la pointe de la fibre que pour la base. Puisque les limites de température pour le premier processus sont assez voisinées ou même identiques, la différence concernant les pertes de ce processus ne peuvent pas être expliquées à l'aide des différences de température. En connaissant toujours dans le cas des destruction thermique que le premier processus constituie le processus de la perte de l'eau, il résulte que la pointe de la fibre de laine contient un procentage plus élevé de l'eau que la base de la fibre. La perte de l'eau par la fibre se passe dans un intervalle plus large de température. Jusqu'à la température de 100° la laine perd l'eau adsorbée par la fibre [15], mais aux températures supérieures il y a la perte de l'eau absorbée par la fibre ; pour partir ce l'eau nécessite une quantité plus élevée d'énergie puisque se trouve dans l'intérieur liée probablement par pont d'hydrogène aux différents groupements de la kératine. Ce fait explique pourquoi le processus de perte de l'eau par la kératine s'étend dans un intervalle plus large de température, au-dessus de 150°.

En même temps on observe que le pourcentage des pertes pour le premier processus est plus élevé pour la laine grossière (Suceava et Botoşani) dans le cas de la pointe et également dans le cas de la base et il est plus diminué pour la fibre de laine mérinos. Cette différence pourrait s'expliquer par le faîte que la laine grossière, ayant un diamètre plus grand, la quantité de l'eau pouvant pénétrer dans la fibre est plus grande, tandis que pour la laine mérinos le diamètre de la fibre est beaucoup plus petit et par conséquant la quantité de l'eau absorbée par la fibre est plus petite.

Dans le deuxième processus, ainsi comme nous montre les données contenues dans le tableau 1, dans tous les cas il y a une perte notable en poids, plus que 45%, et par conséquent c'est le processus dans lequel commence la destruction thermique de la kératine et ainsi qu'on s'y attendait, il n'y a pas des différences importantes concernant les pertes de la pointe de la base de la fibre.

Certainement au début de ce processus, ainsi comme indique la littérature [16], aux températures au-dessus de 160° il apparaît des changements physiques comme la déformation des écailles puis le fusion de la protéine au dessus de 215° et la pyrolyse générale au dessus de 250° [17].

Par analyse des données contenues dans le tableau 2 on peut apprécier la cinétique du processus de déscomposition thérmique de la kératine de la pointe et de la base de fibre de laine. On peut observer que jusqu'à la température de 400°, toujours les pertes concernant les pointes des fibres sont plus grandes que celles de la base. Mais ces différences sont encore plus grandes dans le cas des températures de 100° et 200° que dans le cas des températures de 300° et 400°. En conaissant que l'élimination de l'eau se passe jusqu'à la température de 180° [15] il résulte également de ces données que la pointe de la fibre contient un pourcentage de l'eau plus élevé que la base. On pourrait expliquer l'apparition d'une quantité plus grande de l'eau dans la pointe de la fibre que dans la base, par le fait que la pointe étant plus oxydée et ayant probablement un degré de réticulation plus petit, la pénétration de l'eau à l'interieur de la fibre vers la zone médullaire se passe plus facilement vers la région de la pointe qu'à la base, où peuvent apparaître plusieurs empêchements stériques.

On peut apprécier aussi que la décomposition thermique de la kératine, pour les deux parties de la fibre, la pointe et la base, commence à la température au dessus de 200° et devient notable à 300° [15], [18]. Les données du tableau 2 nous montre que la cinétique de décomposition, à partir de la température de 200°, est semblable tant pour la pointe que pour la base de la fibre.

Les pertes plus élevées de la pointe de la fibre jusqu'à la température de 400° peuvent être expliquées par la fait que la kératine composant la pointe de la fibre est plus altérée, altération laquelle favorise la décomposition thermique.

c) L'analyse des indices dynamométriques du tableau 3 nous montre des nettes différences pour la pointe par rapport à la base de la fibre ; c'est à dire la résistance à la rupture et l'allongement ont toujours des valeurs plus élevées pour la base que pour la pointe de la fibre. On connaît dans la littérature que la laine oxydée a les indices dynamométriques plus diminués [14]. La réduction de la résistance à la rupture de la pointe de la fibre

et également la réduction de l'allongement peuvent être expliquées par la diminution du degré de réticulation de la kératine, processus par lequel les ponts disulfuriques sont transformés photochimiquement ; cette explication est en concordance avec des autres opinions connues dans la littérature [19].

**4. Conclusions.** On étudie dans ce travail quelques aspects concerant la pointe et la base de la fibre de laine à l'aide du teste p-diméthyle-aminobenzaldéhyde, la méthode dérivatographique et les indices dynamométriques, en résultant les conclusions suivantes :

1. La kératine composant la pointe de la fibre de laine est plus oxydée que la kératine se trouvant dans la base de la fibre, par suite des actions photochimiques et des intempéries.

2. Les courbes dérivatographiques reflétant la destruction thermique des pointes de la fibre sont différentes par rapport à celles donnant la destruction thermique de la base.

3. La pointe des fibres de laine contient un pourcentage plus élevé de l'eau que la base, puisque dans cette partie de la fibre les molécules d'eau rencontrent un empêchement stérique plus petit.

4. La perte totale de l'eau de la pointe et de la base de fibre se passe au dessus de 160° jusqu'à 180°.

5. La décomposition thermique proprement dite de la kératine de laine commence à la température au dessus de 200° et devient notable à 300°.

6. Les fibres de laine grossière, à la pointe et également à la base, contiennent un pourcentage plus élevé de l'eau, que les fibres de laine mérinos.

7. Les indices dynamométriques de la pointe de la fibre sont plus petits que ceux correspondant à la base, comme résultat de l'altération par oxydation de la pointe de fibre.

*Reçue le 25 Juillet 1977*

*Institut Polytechnique, Jassy,*
*Chaire de tehnologie chimique des produits textiles*

## BIBLIOGRAPHIE

1. Inglis A.S., Lennox F.G., Text. Res. J., **33**, *6*, 431 (1963).
2. Lennox F.G., Inglis A.S., Holt L.A., Text. Res. J., **36**, *9*, 837 (1966).
3. Inglis A.S., Lennox F.G., Text. Res. J., **35**, *2*, 104 (1965).
4. Launer H.F., Text. Res. J., **35**, *9*, 813 (1965).
5. Launer H.F., Text. Res. J., **35**, *5*, 395 (1965).
6. Lundgren H.P., Proc. Intern. Wool. Text. Res. Conf. Australia, C, 374 (1955).
7. Graham D.R., Statham K.W., J.S.D.C., *72*, 434 (1956).
8. Inglis A. S., Lennox F.G., Text. Res. J., **33**, *6*, 431 (1963).
9. Norton G.P., Nicholls G.H., Text. Res. J., **37**, *12*, 1 031 (1967).
10. Ifrim S., Mihai E., Bul. Inst. polit. Iași, **XVI (XX)**, *3—4*, s. VI, 13 (1970).
11. Ifrim S., Ind. Textilă, **21**, *5*, 293 (1970).
12. Ifrim S., Mihai E., Bul. Inst. polit. Iași, **XVIII (XXII)**, *1—4*, s. VII, 41 (1972).
13. Ifrim S., Mihai E., Bul. Inst. polit. Iași, **XXII (XXVI)**, *1—4*, s. VII, 37 (1976).
14. Decroix G., Mazingue G., Overbèke M.V., Bull. I.T. Fr., **61**, 47 (1956).
15. Leveau M., Bull. I.T. Fr., **80**, 57 (1959).

16. Asquith R.S., Otterburn M.S., Swilt J.A., J. Text. Inst., **63**, *10*, 544 (1972).
17. Menefee E., Yee G., Text. Res. J., **35**, *9*, 801 (1965).
18. Zahn H., Mell. Textber., **31**, 481 (1950).
19. Bell J.W., Clegg D., Whewell C.S., J. Text. Inst., **51**, *12*, part. II, T. 1 173 (1960).

## CERCETĂRI ASUPRA VÎRFULUI ŞI BAZEI FIBREI DE LÎNĂ

(Rezumat)

Se studiază unele aspecte privind vîrful şi baza fibrei de lînă, folosindu-se testul de identificare a alterării prin oxidare cu paradimetil-amino-benzaldehidă, comportarea la destrucţie termică şi indicii fizico-mecanici.

Rezultatele arată că cheratina care alcătuieşte vîrful fibrelor de lînă este mai oxidată decît cheratina care se găseşte la baza fibrei.

Curbele derivatografice care redau fenomenele ce au loc la destrucţia termică a vîrfurilor fibrelor de lînă sînt diferite faţă de cele care redau destrucţia termică a bazei fibrei.

Toate datele rezultate din curbele derivatografice demonstrează că vîrful fibrei de lînă reţine un procent mai ridicat de apă decît baza fibrei, deci în această parte a fibrei moleculele de apă pot pătrunde mai uşor, existînd mai puţine împiedicări sterice. Pierderea totală a apei, atît din vîrful fibrelor cît şi din baza lor, are loc la temperaturi de peste 160° pînă la 180°. Descompunerea termică a cheratinei lînii începe la temperaturi de peste 200° şi devine importantă la 300°.

Fibrele de lînă grosiere conţin un procent mai ridicat de apă decît fibrele fine, merinos.

Indicii fizico-mecanici, obţinuţi pentru vîrful fibrelor de lînă sînt net inferiori celor obişnuiţi în cazul bazei fibrelor, ceea ce dovedeşte încă odată alterarea prin oxidare a vîrfurilor fibrelor de lînă.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XXIV (XXVIII), Fasc. 1—4, 1978
Secția VII
TEXTILE-PIELĂRIE

C. Z. 677

# METODĂ ȘI APARAT PENTRU DETERMINAREA RIGIDITĂȚII MATERIALELOR ELASTO-PLASTICE PRIN SOLICITARE LA TORSIUNE[1])

DE

VOINEA COCIU, DAN CROITORU, GABRIELA MĂLUREANU, RODICA VOLOCARIU și VALERIA FLOAREȘ

Pentru exprimarea rigidității pielii și a înlocuitorilor de piele, în cadrul metodelor bazate pe deformarea epruvetelor supuse unui anumit tip de solicitare, este întîlnită și solicitarea la torsiune (răsucire). Acest fapt este posibil dacă se ține seama de conceptul de rigiditate la torsiune folosit în rezistența materialelor și exprimat prin relația

$$R_r = GI, \tag{1}$$

în care $G$ reprezintă modulul de elasticitate transversal, N/cm²; $I$ — momentul de inerție al secțiunii, cm⁴.

Pentru secțiunile de formă dreptunghiulară

$$I = k\,hb^3, \tag{2}$$

unde $k$ reprezintă un coeficient dependent de raportul dintre laturile secțiunii $(h/b)$; $h$ înălțimea secțiunii, cm; $b$ grosimea secțiunii, cm.

În [4] este prezentată o metodă de caracterizare a rigidității pielii la torsiune, avînd un caracter convențional, rezultatele trebuind să fie raportate la o sîrmă cu anumite caracteristici la răsucire, fără a putea pune în evidență eventualele discontinuități ale procesului, generate de ieșirea fibrei neutre a epruvetei de pe direcția axului de răsucire. La aceasta se asociază faptul că tensionarea epruvetei ca urmare a răsucirii pe lungimea constantă determină apariția unor momente de frecare variabile, în lagăre.

În lucrarea de față se prezintă o nouă metodă care permite determinarea rigidității la torsiune prin măsurarea directă a mărimilor fizice și mecanice care participă în procesul solicitării. Pentru aceasta, epruveta, a cărei lungime de lucru este de 100 mm, este fixată în cele două cleme *2*, *2'* ale aparatului, dispuse coaxial, porțiunile de strîngere ale epruvetei în cleme fiind coplanare. Pe linia de mijloc a epruvetei se află un pendul *9*, care poate oscila cu frecare minimă în jurul unei axe coliniară cu cea a clemelor. Rotind manivela *1*, prin intermediul roților dințate *3*, *4*, mișcarea se transmite

[1]) Prezentată la cea de-a VI-a Conferință națională tehnico-științifică de industrie ușoară, Iași, iulie 1975.

clemelor *2*, *2'*, avînd ca efect răsucirea epruvetei *5*, care antrenează în rotire pendulul *6*, în funcție de rigiditatea ei (fig. 1).

Pe aparat se poate citi în orice moment unghiul de rotire al clemelor $\alpha$ și unghiul de rotire a pendulului $\beta$, ca în fig. 2.

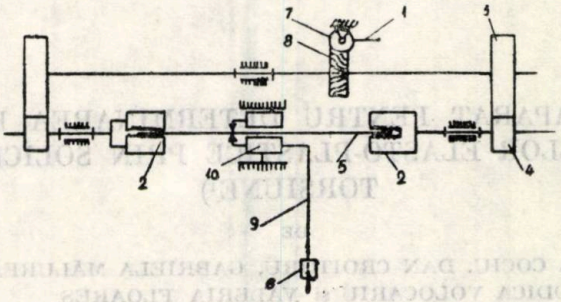



Fig. 1

Cu ajutorul acestor valori se determină unghiul de răsucire al epruvetei

$$\varphi = \alpha - \beta. \tag{3}$$

Reamintim de asemenea relația care exprimă răsucirea specifică

$$\theta = \frac{M_t}{khb^3G}, \tag{4}$$

unde $\theta$ este răsucirea specifică, $M_t$ – momentul de torsiune. Pentru o epruvetă de lungime $l$ și secțiune dreptunghiulară, răsucirea totală va fi dată de relația

$$\varphi = \theta l = \frac{M_t}{khb^3G} l. \tag{5}$$

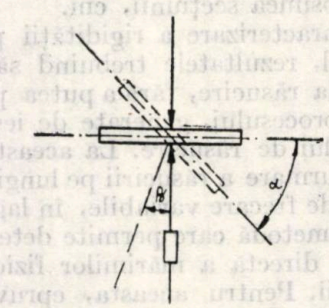



Fig. 2

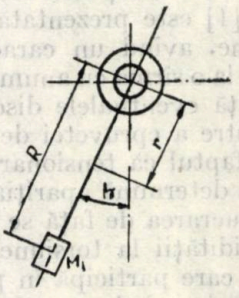



Fig. 3

Ținînd seama de relațiile (1), (2), (5) rezultă pentru rigiditatea la răsucire expresia

$$R_r = \frac{M_t l}{\varphi}. \tag{6}$$

Pentru aparatul propus, cu notațiile din fig. 3, momentul de torsiune se determină cu relația

$$M_t = \frac{M_1 gR + M_2 gr}{2} \sin \beta, \tag{7}$$

în care $M_1$ reprezintă masa adițională fixată pe tija pendulului; $R$ — distanța de la axa mișcării la centrul de greutate al corpului de masă $M_1$; $M_2$ reprezintă masa tijei pendulului, corespunzătoare porțiunii din exteriorul bucșei; $r$ — distanța de la axa de rotație pînă la centrul de greutate al tijei; $g$ — accelerația gravitațională; $\beta$ — unghiul de răsucire al pendulului față de verticală. Coeficientul 1/2 arată că momentul de torsiune se aplică în egală măsură celor două jumătăți ale epruvetei.

În timpul determinărilor, menținînd $R$ constant, rezultă conform relației (7) o dependență a momentului de torsiune numai de unghiul $\beta$. Cu acestea rezultă rigiditatea la răsucire a epruvetei solicitate,

$$R_r = A \frac{\sin \beta}{\varphi}, \tag{8}$$

unde constanta $A$ are expresia

$$A = \frac{M_1 gR + M_2 gr}{2} \frac{l}{2} = \frac{M_t l}{4}. \tag{9}$$

Aparatul propus oferă posibilitatea de a determina modulul de elasticitate transversal $G$ conform relației

$$G = \frac{M_t l}{4khb^3 \varphi}. \tag{10}$$

În condițiile în care se asigură, pentru lotul de epruvete, momentul de inerție al secțiunii constant, ținînd seama de relația care există între unghiul de rotire al clemelor $\alpha$ și unghiul de răsucire al epruvetei $\varphi$, prin construcția graficului funcției $\varphi = \varphi(\alpha)$ se poate obține o reprezentare convențională a rigidității la răsucire.

În tabelul 1 sînt prezentate, pentru diverse valori ale unghiului de răsucire al clemelor $\alpha$, valorile obținute pentru unghiul de răsucire al epruvetei $\varphi$ și rigiditatea la torsiune pentru două tipuri de materiale, box cu fața corectată și piele sintetică tip Clarom. Cu aceste date s-au construit curbele din fig. 4.

Din analiza diagramelor prezentate în fig. 4 *a* se desprinde existența a trei domenii: un domeniu care cuprinde creșterea continuă a rigidității (respectiv a lucrului mecanic de torsiune) pentru valori ale unghiului de rotire al clemelor $\alpha = 40 \ldots 100°$; al doilea domeniu cu valori descrescătoare ale rigidității pentru $\alpha = 100 \ldots 150°$; un al treilea domeniu, pentru valori ale unghiului $\alpha > 150°$, pentru care lucrul mecanic de torsiune crește iarăși.

Acest gen de comportare poate fi pus pe seama structurii fibrilare a materialelor și a solicitărilor ce apar la creșterea unghiului de răsucire $\alpha$. Astfel, pe măsură ce crește unghiul $\alpha$, peste fenomenul răsucirii se suprapune

**Tabelul 1**

| $\alpha°$ | Piele sintetică | | | | Piele naturală (box) | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Direcția de recoltare a epruvetelor | | | | | | | |
| | paralel cu direcția de calandrare | | perpendicular pe calandrare | | paralel cu șira spinării | | perpendicular pe șira spinării | |
| | $\varphi°$ | $R_r$ daN. mm$^2$ | $\varphi°$ | $R_r$ daN. mm$^2$ | $\varphi°$ | $R_r$ daN. mm$^2$ | $\varphi°$ | $R_r$ daN. mm$^2$ |
| 40 | 6,60 | 15,998 | 6,50 | 15,836 | 5,40 | 12,685 | 5,60 | 13,332 |
| 50 | 8,05 | 16,564 | 7,48 | 16,033 | 5,60 | 12,281 | 6,80 | 12,928 |
| 60 | 10,42 | 17,048 | 9,94 | 16,033 | 8,30 | 13,008 | 8,00 | 12,443 |
| 70 | 12,68 | 17,937 | 11,68 | 16,234 | 10,60 | 14,544 | 9,40 | 12,524 |
| 80 | 13,16 | 19,068 | 13,54 | 16,564 | 12,90 | 15,594 | 11,10 | 13,008 |
| 90 | 18,30 | 20,361 | 15,52 | 16,725 | 15,60 | 16,187 | 12,60 | 13,170 |
| 100 | 21,50 | 21,331 | 17,70 | 17,129 | 17,90 | 17,452 | 14,30 | 13,493 |
| 110 | 22,92 | 21,088 | 18,98 | 16,725 | 18,50 | 16,644 | 15,60 | 13,170 |
| 120 | 24,74 | 20,765 | 20,14 | 15,998 | 20,30 | 16,160 | 16,70 | 12,928 |
| 130 | 27,12 | 20,846 | 21,34 | 15,513 | 22,00 | 16,079 | 17,80 | 12,685 |
| 140 | 29,84 | 21,250 | 22,62 | 15,190 | 23,70 | 15,998 | 18,90 | 12,443 |
| 150 | 30,64 | 21,412 | 23,98 | 14,867 | 25,40 | 15,917 | 20,20 | 12,362 |
| 160 | 36,24 | 21,977 | 25,54 | 14,867 | 27,00 | 15,756 | 22,50 | 12,281 |
| 170 | 39,30 | 22,381 | 29,04 | 14,705 | 29,00 | 15,917 | 23,10 | 12,362 |
| 180 | 42,56 | 22,785 | 28,68 | 14,705 | 31,30 | 16,160 | 24,50 | 12,362 |
| 190 | 46,98 | 23,512 | 30,34 | 14,624 | 34,50 | 16,806 | 26,40 | 12,766 |
| 200 | 50,20 | 23,755 | 32,22 | 14,624 | 37,70 | 18,372 | 28,30 | 12,766 |
| 210 | 54,20 | 23,916 | 34,18 | 14,624 | 40,80 | 17,776 | 30,50 | 12,847 |
| 220 | 58,68 | 24,159 | 36,00 | 14,705 | 43,90 | 18,180 | 32,50 | 13,251 |
| 230 | 62,82 | 24,482 | 38,18 | 14,786 | 47,00 | 18,341 | 34,80 | 13,412 |
| 240 | 65,13 | 24,563 | 40,34 | 14,948 | 50,20 | 18,664 | 36,30 | 13,412 |
| 250 | 70,85 | 24,159 | 42,46 | 15,655 | 53,40 | 16,806 | 38,80 | 13,576 |

solicitarea axială, ceea ce conduce la apariția unor solicitări complexe din care nu lipsesc solicitările tangențiale, care se manifestă cu intensitatea maximă după o anumită valoare a unghiului de răsucire.

La început se constată creșterea rigidității la torsiune, care poate fi pusă pe seama comportării neelastice a țesutului, curbele atingînd un maxim după care, probabil datorită învingerii la nivel local a forțelor de aderență dintre fibre de către forțele tangențiale cu acțiune locală, lucrul mecanic de torsiune scade concomitent cu rearanjarea fibrelor în țesut, începînd apoi din nou să crească.

Ținînd seama că fenomenul se petrece în același mod pentru toate variantele studiate, se propune să se considere numai prima parte a domeniului, respectiv cea corespunzătoare domeniului $\alpha = 40 \ldots 100°$, și să se utilizeze media valorilor rigidității la torsiune, calculată pentru acest domeniu, la fiecare tip de material.

Pentru cazurile analizate, rigiditatea medie a pielii sintetice este de 18,329 daN.mm$^2$ pe direcție longitudinală și 16,336 daN.mm$^2$ pe direcție transversală, la iar pielea naturală de 14,353 daN.mm$^2$ pe direcția șirii spinării și de 12,985 daN.mm$^2$ pe direcție perpendiculară pe șira spinării. Aceste

valori arată că pentru materialele studiate rigiditatea la torsiune este de 1,214 ori mai mare pe direcţia longitudinală şi de 1,335 ori mai mare pe direcţia transversală la pielea sintetică faţă de cea naturală.

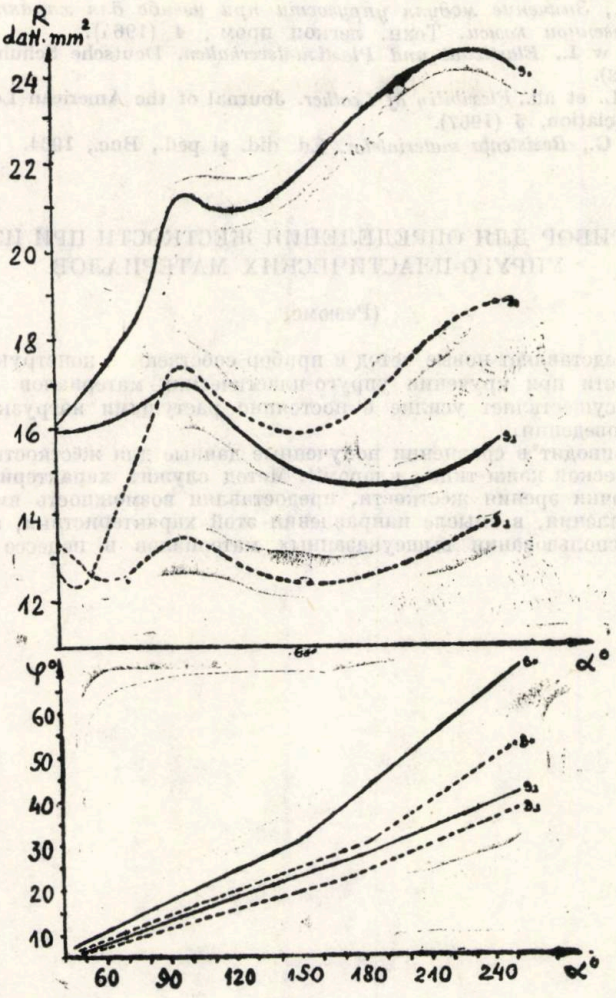



Fig. 4

Diagramele din fig. 4 *b* arată o dependenţă liniară a funcţiei cu schimbarea pantei dreptelor în domeniul 150—170°, acesta corespunzînd aceluiaşi domeniu pentru care se înregistrează valorile minime ale rigidităţii la torsiune în fig. 4 *a*.

Pentru aceleaşi considerente expuse anterior, se propune ca aprecierea rigidităţii la torsiune pe baza diagramei convenţionale să se facă utilizînd numai prima parte a domeniului, respectiv cea corespunzătoare lui $\alpha = 40 \ldots 100°$.

*Institutul politehnic, Iaşi,*
*Catedra de tricotaje şi confecţii*

*Primită la 3 decembrie 1977*

## BIBLIOGRAFIE

1. Матвеева Л. В., *Синтетические материалы для верха обуви за рубежом.* Кожевнно-обувная пром., *1* (1969).
2. Тотт Г и.с., *Значение модуля упругости при изгибе для характеристики подошвенной кожи.* Техн. легкои пром., *4* (1964).
3. Schaklanow I., *Elastizität und Plastizitätsverhalten.* Deutsche Schuh und Leder, *5* (1962).
4. Witnauer L. et all., *Flexibiliy of Leather.* Journal of the American Leather Chemists Association, *5* (1967).
5. Buzdugan G., *Rezistenţa materialelor.* Ed. did. şi ped., Buc., 1964.

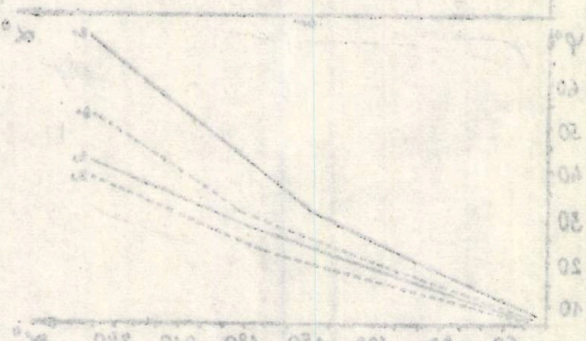
## МЕТОД И ПРИБОР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЖЕСТКОСТИ ПРИ ИЗГИБАНИИ УПРУГО-ПЛАСТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

(Резюме)

Работа представляет новые метод и прибор собственной конструкции для определения жёсткости при кручении упруго-пластических материалов.

Прибор осуществляет усилие с постоянно растущими нагрузками в области эластического поведения.

Работа приводит в сравнении полученные данные для жёсткости натуральной кожи и синтетической кожи типа „кларом". Метод служит характеризованию этих материалов с точки эрения жёсткости, предоставляя возможность вменательства в процессе изготовления, в смысле направления этой характеристики, а также более эффективного использования вышеуказанных материалов в поцессе изготовления обуви.



BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXIV (XXVIII), Fasc. 1—4, 1978
Secţia VII
TEXTILE-PIELĂRIE

C.Z. 677. 86

# CERCETĂRI ASUPRA MERCERIZĂRII ŢESĂTURILOR DE BUMBAC LA CALD

DE

FLORIN VĂLU şi AURA POPA

1. **Introducere.** Mercerizarea se aplică produselor de bumbac, în vederea obţinerii unui luciu permanent caracteristic, tuşeu mai neted, aspect compact, îmbunătăţirea caracteristicilor tensionale, a afinităţii faţă de coloranţi şi a hidrofiliei [1].

Luciul se explică prin desrăsucirea fibrei de bumbac şi modificarea secţiunii ei — care devine aproape circulară — suprafaţa fibrei devenind netedă, uneori cu uşoare ondulări. Calitatea luciului depinde de forma de prezentare a materialului textil (fibră, fir, ţesătură) şi de asemenea de parametrii procesului de mercerizare şi în special de tensionarea în timpul sau imediat după tratare cu soluţie de NaOH [2].

Caracteristicile tensionale : rezistenţa la tracţiune a materialului mercerizat — cu tensionare — creşte cu 20—25 % ; alungirea la rupere scade cu 25 % ; la materialele mercerizate fără tensionare creşte şi rezistenţa şi alungirea la rupere ; rezistenţa la uzură scade datorită reactivităţii sporite a hidratcelulozei formate şi a unei uşoare scăderi a gradului mediu de polimerizare [3].

Creşterea afinităţii pentru coloranţi se explică prin mărirea diametrului capilarelor fibrelor, care facilitează pătrunderea colorantului în interiorul fibrei şi repartizarea lui în toată masa acesteia ; creşte şi viteza de vopsire ; se obţin vopsiri mai intense şi totodată o economie de coloranţi de cca 10—25 %. Datorită higroscopicităţii mărite se constată o creştere a greutăţii materialului textil cu 5 % în comparaţie cu materialul fiert.

Mercerizarea constă în tratarea materialelor de bumbac cu o soluţie concentrată de NaOH (250—320 g/l) la temperaturi joase (pînă la 18 —20°C), timp de 30—70 secunde, operaţia fiind urmată de spălare cu apă caldă, neutralizare şi spălare cu apă rece [4].

Soluţia concentrată de NaOH pătrunde în fibră, determinînd umflarea acesteia. Datorită umflării, respectiv contracţiei, materialul textil primeşte un aspect compact. Gradul de umflare depinde de concentraţia soluţiei şi de scăderea temperaturii. Odată cu umflarea este favorizată şi pătrunderea colorantului în interiorul fibrei, mărindu-se viteza de vopsire [5].

În procesul de mercerizare, la început are loc absorbţia şi apoi formarea alcalicelulozei. Adsorbţia creşte proporţional cu concentraţia soluţiei pînă la 16 % rămînînd constantă între 16—24 %, după care creşte pînă la 32 %, cînd devine iar constantă.

Pornind de la faptul că la temperaturi joase, viteza de pătrundere în materialul textil a hidroxidului de sodiu este mică, în lucrare s-a cercetat procesul de mercerizare la cald şi anume la temperaturi pînă la 80°C.

Luciul maxim [6], [7], se obţine la temperaturi cuprinse între 40 —60°C. Prin mercerizarea la cald se creează condiţii optime pentru procesele chimice ulterioare, fierberea şi albirea realizîndu-se mult mai repede, fără pericolul de apariţie a inegalităţilor la vopsire. În aceste condiţii de temperatură, fierberea materialelor textile de bumbac poate fi exclusă din fluxul tehnologic sau redusă la o operaţie foarte scurtă de cîteva secunde. Transferul de masă este mult îmbunătăţit odată cu creşterea temperaturii, pene-

trarea soluţiei prin material fiind completă şi uniformă, dealtfel ca orice proces termic. Materialele textile mercerizate la cald sînt mai receptive la procesele chimice ulterioare, vopsirea fiind mai uniformă iar efectul tratamentelor de finisare superioară mult îmbunătăţit [8], [9].

Prin mercerizarea la cald se obţine un grad de mercerizare corespunzător şi uniform, chiar pentru ţesăturile crude.

**2. Partea experimentală.** În lucrare s-a urmărit mercerizarea ţesăturilor de bumbac 100 %, fără tensionare, la concentraţii de 10 ; 20 ; 30 ; 40 % şi temperaturi de 20 ; 40 ; 60 şi 80°C. După mercerizare probele au fost spălate în apă caldă la 70°C, acidulate şi apoi spălate pînă la neutralizare.

Datele experimentale prezentate în tabelele 1 .... 4, arată că cele mai bune caracteristici tensionale (rezistenţă la rupere şi alungire) corespund concentraţiei de 30 % NaOH la temperaturile de 40°C şi 80°C.

Menţinerea valorilor rezistenţelor la rupere şi chiar o uşoară creştere în cazul ţesăturilor mercerizate în condiţii optime se explică prin suprimarea legăturilor de hidrogen şi paralelizare, respectiv orientarea crescută a moleculelor de celuloză [10].

**Tabelul 1**

*Variaţia rezistenţei la rupere şi a alungirii cu temperatura (în gf/fişie şi în %) la concentraţia de 10 %*

| Nr. crt. | 20°C | | 40°C | | 60°C | | 80°C | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | *Rr* | *Al* | *Rr* | *Al* | *Rr* | *Al* | *Rr* | *Al* |
| 1 | 45,5 | 28 | 39,5 | 14 | 27,5 | 21 | 37 | 21 |
| 2 | 45,5 | 25 | 35,5 | 16 | 23,6 | 17 | 37,5 | 22 |
| 3 | 46 | 23 | 25 | 20 | 25,5 | 17 | 37 | 22 |
| 4 | 44 | 19 | 26,5 | 17 | 24 | 18 | 33,5 | 21 |
| 5 | 48 | 25 | 23,3 | 16 | 21,5 | 17 | 30 | 20 |
| 6 | 42 | 25 | 28 | 15 | 23 | 18 | 30 | 20 |

**Tabelul 2**

*Variaţia rezistenţei la rupere şi a alungirii cu temperatura (în gf/fişie şi în %) la concentraţia de 20 %*

| Nr. crt. | 20°C | | 40°C | | 60°C | | 80°C | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | *Rr* | *Al* | *Rr* | *Al* | *Rr* | *Al* | *Rr* | *Al* |
| 1 | 34 | 29 | 26 | 21 | 38 | 22 | 42 | 32 |
| 2 | 33 | 31 | 24 | 22 | 35 | 29 | 43 | 27 |
| 3 | 30 | 29 | 28 | 20 | 43,5 | 30 | 45 | 31 |
| 4 | 27.5 | 31 | 39 | 22 | 40 | 30 | 48 | 31 |
| 5 | 32 | 31 | 26 | 13 | 42 | 35 | 45 | 34 |
| 6 | 34 | 34 | 33,5 | 25 | 44 | 37 | 47 | 34 |

**Tabelul 3**

*Variaţia rezistenţei la rupere şi a alungirii cu temperatura (în gf/fişie şi în %) la concentraţia de 30%*

| Nr. crt. | 20°C | | 40°C | | 60°C | | 80°C | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | *Rr* | *Al* | *Rr* | *Al* | *Rr* | *Al* | *Rr* | *Al* |
| 1 | 46 | 38 | 38 | 35 | 47 | 30 | 51,2 | 41 |
| 2 | 50 | 42 | 43 | 39 | 46 | 33 | 52 | 37 |
| 3 | 43 | 42 | 52 | 30 | 36 | 30 | 44,3 | 38 |
| 4 | 45 | 40 | 57 | 31 | 35 | 25 | 50 | 37 |
| 5 | 41 | 42 | 59 | 37 | 38 | 26 | 50 | 34 |
| 6 | 40 | 34 | 55 | 38 | 57 | 38 | 48,5 | 36 |

**Tabelul 4**

*Variaţia rezistenţei la rupere şi a alungirii cu temperatura (în gf/fişie şi în %) la concentraţia de 40 %*

| Nr. crt. | 20°C | | 40°C | | 60°C | | 80°C | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | *Rr* | *Al* | *Rr* | *Al* | *Rr* | *Al* | *Rr* | *Al* |
| 1 | 44 | 44 | 43 | 40 | 51,5 | 42 | 56 | 41 |
| 2 | 42 | 42 | 40,5 | 40 | 50 | 42 | 56 | 40 |
| 3 | 39,5 | 39 | 43 | 38 | 49 | 39 | 52,5 | 40 |
| 4 | 43 | 40 | 42 | 36 | 37,5 | 39 | 58 | 42 |
| 5 | 43 | 44 | 40 | 42 | 50 | 42 | 48,6 | 43 |
| 6 | 44 | 42 | 39 | 41 | 52 | 38 | 42 | 41 |

Gradul de mercerizare s-a urmărit prin indicele de bariu care corelează accesibilitatea faţă de reactivul de $Ba(OH)_2$ cu modificările morfologice şi de structură internă a fibrelor sub acţiunea NaOH în condiţiile procesului de lucru.

Datele experimentale sînt prezentate în tabelele 5 .... 8, sub formă de indici de bariu, în funcţie de temperatură şi concentraţie.

**Tabelul 5**

*Variaţia gradului de mercerizare cu temperatura la concentraţii de 10 %*

| Nr. crt. | Grad de mercerizare, $I_{Ba}$ | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 20°C | 40°C | 60°C | 80°C |
| 1 | 166 | 200 | 215 | 146 |
| 2 | 184 | 180 | 200 | 170 |
| 3 | 163 | 215 | 230 | 166 |
| 4 | 200 | 130 | 210 | 146 |
| 5 | 174 | 125 | 218 | 153 |
| 6 | 146 | 75 | 220 | 146 |

**Tabelul 6**

*Variaţia gradului de mercerizare cu temperatura la concentraţia de 20 %*

| Nr. crt. | Grad de mercerizare, $I_{Ba}$ | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 20°C | 40°C | 60°C | 80°C |
| 1 | 183 | 153 | 70 | 123 |
| 2 | 179 | 170 | 53 | 130 |
| 3 | 165 | 156 | 90 | 167 |
| 4 | 179 | 126 | 86 | 123 |
| 5 | 175 | 133 | 80 | 129 |
| 6 | 160 | 153 | 89 | 163 |

**Tabelul 7**

*Variaţia gradului de mercerizare cu temperatura la concentraţia de 30 %*

| Nr. crt. | Grad de mercerizare, $I_{Ba}$ | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 20°C | 40°C | 60°C | 80°C |
| 1 | 161 | 189 | 188 | 188 |
| 2 | 159 | 163 | 217 | 176 |
| 3 | 165 | 156 | 241 | 147 |
| 4 | 151 | 148 | 211 | 139 |
| 5 | 165 | 148 | 269 | 147 |
| 6 | 159 | 171 | 235 | 159 |

**Tabelul 8**

*Variaţia gradului de mercerizare cu temperatura la concentraţia de 40 %*

| Nr. crt. | Grad de mercerizare, $I_{Ba}$ | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 20°C | 40°C | 60°C | 80°C |
| 1 | 200 | 184 | 123 | 144 |
| 2 | 193 | 190 | 152 | 120 |
| 3 | 206 | 190 | 137 | 118 |
| 4 | 206 | 130 | 167 | 144 |
| 5 | 233 | 200 | 155 | 176 |
| 6 | 260 | 200 | 144 | 84 |

Din datele tabelelor rezultă că cel mai bun grad de mercerizare corespunde variantei realizată la temperatura de 40°C, chiar la concentraţii de 10 % şi 20 %.

Pentru durata de 2 minute, la 40°C, cu soluţii de concentraţie 30 % NaOH se obţin cele mai ridicate valori ale gradului de mercerizare şi ale caracteristicilor tensionale.

Creşterea capacităţii de vopsire, determinată de modificările la suprafaţa fibrei, s-a urmărit prin măsurători remitometrice.

**3. Concluzii.** 1. Prin mercerizarea la cald se obţine un grad de mercerizare avansat şi uniform, temperatura optimă de mercerizare fiind de 40°C, la o concentraţie a soluţiei de 30 % NaOH.

2. Caracteristicile tensionale ale ţesăturilor mercerizate la cald, fără tensionare, sînt îmbunătăţite corespunzător creşterii concentraţiei şi temperaturii, parametrii optimi fiind de 40°C şi concentraţia 30 % NaOH.

3. Materialele textile mercerizate la cald oferă condiţii optime pentru vopsiri uniforme, intense şi cu randament coloristic ridicat.

4. Mercerizarea la cald asigură importante economii prin renunţarea la instalaţia frigorifică (formată din compresor, condensator, răcitor, detentor şi evaporator), la agenţii frigorifici, agenţii de răcire şi la spaţiul necesar amplasării întregului echipament pentru obţinerea temperaturilor scăzute.

*Primită la 5 iulie 1977*

*Institutul politehnic, Iaşi,*
*Catedra de tehnologia chimică a produselor textile, pielii şi înlocuitorilor*

## BIBLIOGRAFIE

1. *** Melliand Textilberichte, *12*, 1 350—1 352 (1963).
2. Freytag R., Textil Praxis, *4*, 240 (1970).
3. *** Melliand Textilberichte, *4*, 1 450 (1965).
4. Vălu F., *Procedee, operaţii şi utilaje pentru finisare*. Ed. tehn., Buc., 1976.
5. Timek J., Melliand Textilberichte, *6*, 637 (1973).
6. *** American Dyestuff Reporter, *9*, 24 (1975).
7. Surovaia A.N., Industria textilă, *10* şi *11* (1949).
8. Borsten I.H., Textil Praxis, *4*, 240 (1970).
9. Sloan W.G. et all., American Dyestuff Reporter, *6*, 39 (1970).
10. Person R., Funk L., Weidinger A., J. Polym. Sci., **6**, 533 (1951).

## RECHERCHES SUR LA MERCERISATION DES TISSUS EN COTTON À CHAUD

(Résumé)

On a étudié la mercerisation des tissus en cotton 100 %, aux températures comprises entre 20° et 80°C et concentrations de 10—40 %. Les meilleurs degrés de mercerisation, sans tensionement, résultent pour des concentrations de 30 % NaOH, à 40°C.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXIV (XXVIII), Fasc. 1—4, 1978
Secţia VII
TEXTILE-PIELĂRIE

C.D. 677. 01

# STRUCTURE DU FIL OPEN-END

PAR

DORIN AVRAM et MARIA AVRAM

**1. Introduction.** L'examen au microscope d'un fil Open-End permet de distinguer l'existence de deux zones : l'une constituée par une couche de fibres disposées à la périphérie du fil, l'autre le corps du fil formé par des fibres qui suivent des trajectoires hélicoïdales.

Dans cet article on étudie le comportement des fibres qui suivent des trajectoires hélicoïdales.

**2. Migration des fibres dans un fil.** En traçant point par point sur toute la longueur du fil la position occupée par la fibre, on voit qu'elle se déplace de la surface du fil vers le centre et inversement, en suivant une hélice.

M o r t o n [1] qualifie ce déplacement de la fibre dans le fil „la migration de la fibre dans le fil" et il l'explique par la variation de la tension de la fibre lors de la formation du fil, de sorte qu'une fibre qui suit une trajectoire plus longue à l'extérieur du fil est plus tendue qu'une fibre au centre du fil. Ainsi une fibre peut se trouver dans différents états de tension qui varient en fonction de sa position dans le fil.

H e a r l e [2] explique le déplacement de la fibre le long du fil à cause de la tension de la fibre centrale, qui change de position quand la tension baisse.

Le control de la migration est un moyen d'expliquer le comportement du fil.

**3. Appréciation de la migration.** La position de la fibre dans un fil peut être représentée en tenant compte du rayon du fil $r$ où se trouve la fibre dans le fil et du rayon du fil $R$. Dans ce cas, la position radiale est exprimée par le rapport $r/R$ et ceci implique la division de la section en éléments d'épaisseurs égales $dr$ dont l'aire augmente avec le rayon. L'hélice développée dans le cas d'une migration idéale est représentée dans les figures 1*a*, 2*a* [3].

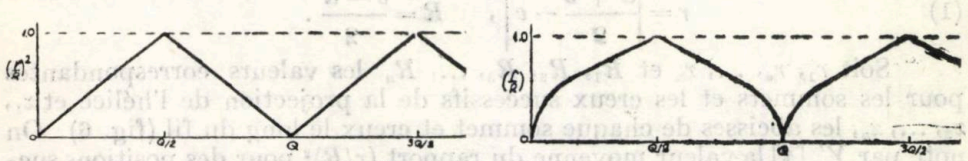


Fig. 1. — Position de la fibre dans un fil ; $Q$ — longueur le long du fil.

Mais il est préferable d'avoir des zones d'aires égales puisque les fibres sont distribuées également entre toutes les zones ; ainsi la position radiale de la fibre est exprimée par le rapport $(r/R)^2$ dans les figures 1*b*, 2*b* [3]. On peut observer que la position radiale $(r/R)^2$ ne varie pas linéairement en fonction de la longueur du fil, mais les différences sont très petites.

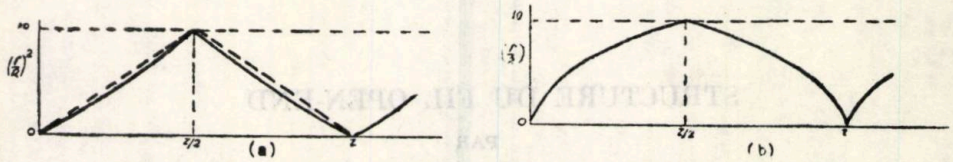



Fig. 2. — Position de la fibre dans un fil ; z — longueur le long du fil.

**4. Indice de migration.** Nous avons étudié l'influence des paramètres : torsion du fil, vitesse de la turbine et forme de la surface collectrice sur les indices de migration d'une fibre calculés à partir de sa position radiale.

Pour cela, six échantillons de fil de titre déterminé (33 tex) ont été testés : quatre ont été obtenus avec des torsions $\alpha_m = 80$ et 140 en fixant la vitesse de la turbine à 20 000 et 30 000 tours minute (métier ITG-300 SACM France) et les deux autres avec des coefficients de torsion de 86 et 140 à la seule vitesse de 36 000 tours minute (métier BD 200 RS 200 INVESTA Tchécoslovaquie).

**4.1.** *Métode et appareil utilisé.* La position radiale d'une fibre dans un fil peut être repéré au moyen de fibres traceuses, de même nature que le fil mais colorées ($T_t = 2{,}2$ dtex, $l_f = 60$ mm, type acrilique), elles sont introduites par petits paquets à l'entrée du système d'étirage.

Un appareil Projectina (fig. 4) permet l'observation du fil qui, soumis à une tension de 1 cN, a été au préalable immergé dans un liquide de même indice que les fibres blanches. Pour les fibres acriliques ($I = 1{,}520$), nous avons utilisé un melange d'alcool benzylique et de cyclohexanol.

Les fibres traceuses peuvent occuper diverses positions selon leur façon d'arrivée dans la turbine. Pour les mesures, nous n'avons tenu compte que de celles qui forment une hélice entre le centre et l'extérieur du fil et dont les extrémités se trouvent à l'intérieur.

**4.2.** *Calcul des indices de migration.* En supposant que la fibre admette une symétrie axiale autour du fil et puisque le diamètre du fil n'est pas constant, la position radiale de la fibre peut être exprimée par le rapport $(r/R)^2$ du rayon $r$ où se trouve la fibre au rayon $R$ du fil (fig. 5). Ces valeurs peuvent se calculer par l'intermédiaire des 3 dimensions $(a, b, c, z)$ mesurés selon 2 échelles perpendiculaires sur l'écran de Projectina. Il vient que

$$(1) \qquad r = \left| \frac{a+b}{2} - c \right|, \qquad R = \frac{b-a}{2}.$$

Soit $r_1, r_2, \ldots, r_n$ et $R_1, R_2, R_3, \ldots, R_n$ les valeurs correspondantes pour les sommets et les creux successifs de la projection de l'hélice et $z_1, z_2, \ldots, z_n$, les abcisses de chaque sommet et creux le long du fil (fig. 6). On note par $Y'$ [4] la valeur moyenne du rapport $(r/R)^2$ pour des positions suc-

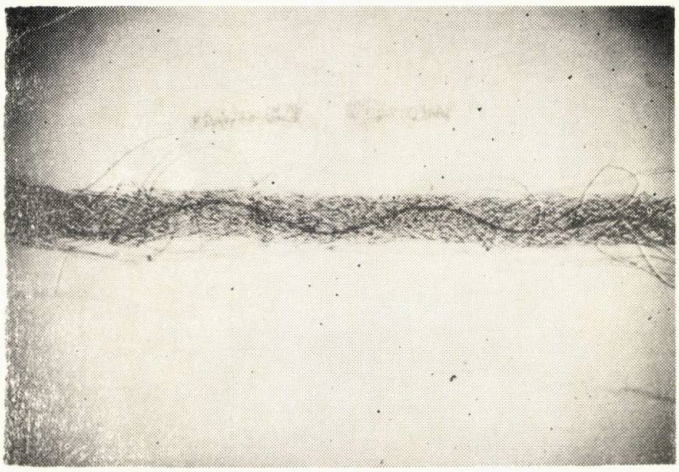


Fig. 3. — Fibres traceuses pour repérer la position radiale d'une fibre dans un fil.

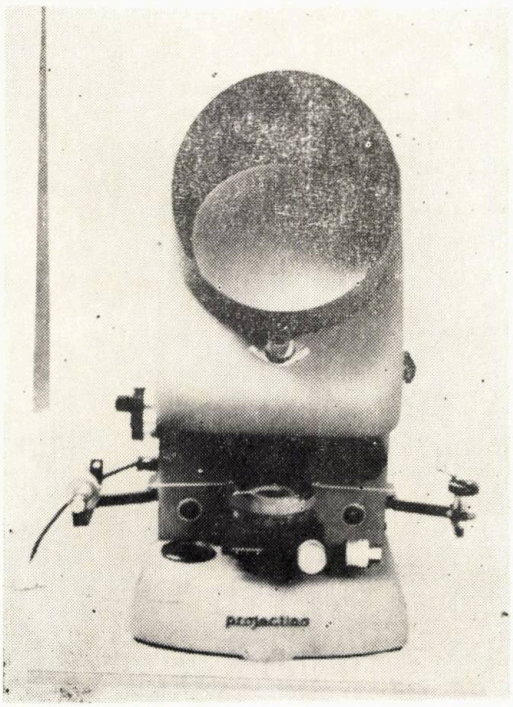



Fig. 4. — L'appareil Projectina.

cessives et par $z'$ la longueur moyenne le long du fil pour les positions correspondantes et on détermine ainsi :

$$Y'_2 = \left[\frac{1}{2}\left(\frac{r_1}{R_1} + \frac{r_2}{R_2}\right)\right]^2, \quad Y'_3 = \left[\frac{1}{2}\left(\frac{r_2}{R_2} + \frac{r_3}{R_3}\right)\right]^2, \ldots,$$

$$\ldots, \quad Y'_n = \left[\frac{1}{2}\left(\frac{r_{n-1}}{R_{n-1}} + \frac{r_n}{R_n}\right)\right]^2; \tag{2}$$

$$z'_2 = \frac{z_1 + z_2}{2}, \quad z'_3 = \frac{z_2 + z_3}{2}, \ldots;$$

$$\ldots, \quad z'_n = \frac{z_{n-1} + z_n}{2};$$

$$E = \frac{I}{4\sqrt{3}\,D} \quad (\text{cm}^{-1}), \tag{3}$$

où $I$ — intensité de migration ($\text{cm}^{-1}$) ; $D$ — amplitude de la migration (l'écart type de la position radiale de la fibre).

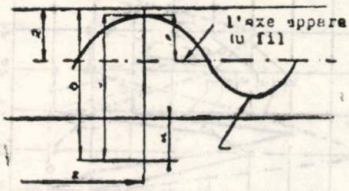



Fig. 5 — Position radiale de la fibre.

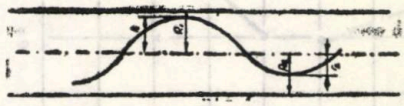


Fig. 6. — Signification des éléments utilisés pour le calcul de la position radiale.

Les calculs des indices ont été faits à partir des valeurs $a, b, c, z$ par l'intermédiaire d'un programme passé sur calculateur T 1 600 de Télémécanique. La distribution des valeurs des indices de migration ($\overline{Y}$, $D$, $I$, $E$) pour les vingt fibres dans les fils testés, est présentée dans les figures 7 *a*, *b*, *c*, *d*.

Les valeurs moyennes des indices de migration, pour chaque fil testé, sont présentées dans le tableau 1 et graphiquement dans les figures 8 *a*, *b*, *c*, *d*.

Pour avoir une image générale sur la position radiale de la fibre par rapport à l'axe du fil, on a partagé les valeurs du rapport $(r/R)^2$ pour les vingt fibres de chaque fil testé en cinq zones, les distributions par zones et par fil sont présentées dans les fig. 9*a*, *b*, *c*, *d*, *e* et *f* ; les distributions mettent en évidence la position des fibres par rapport au diamètre du fil, en fonction des caractéristiques technologiques du fil et des caractéristiques de réglage du métier.

**5. Analyse des résultats.** Les fibres peuvent se partager en deux classes selon que leur trajectoire se situe : a) entre le centre et l'extérieur du fil (fig. 10 *a*) ; (b) à l'intérieur (fig. 10 *b*, *c*, *d*).

Cette position influence les propriétés mécaniques du fil. En effet une fibre de la première catégorie offre un nombre de points de contact inter-fibres plus élevé qu'une fibre de la seconde catégorie, ce qui accroit la résistance du fil.

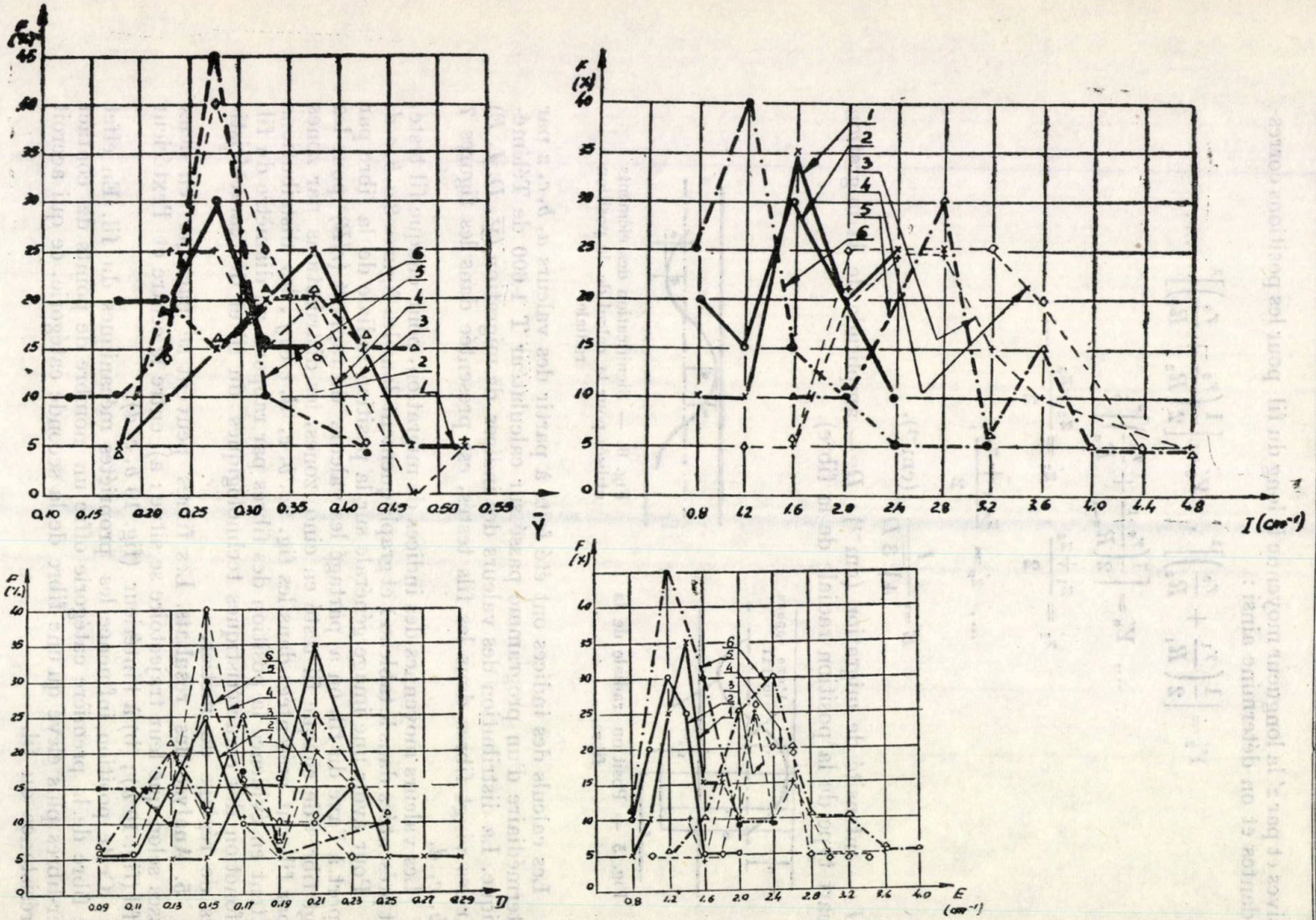



Fig. 7. — Distribution des valeurs des indices de migration : *a* — courbe de répartition pour la position moyenne de la fibre ; *b* — courbe de répartition pour l'intensité de migration ($cm^{-1}$); *c* — courbe de répartition pour l'amplitude de la migration ; *d* — courbe de répartition pour la fréquence d'une migration équivalente. *1* × ——— $T_t$ = 33 tex, $V_T$ = 20 000, $\alpha_m$ = 80 ; *2* ○ ——— $T_t$ = 33 tex, $V_T$ = 30 000, $\alpha_m$ = 80 ; *3* + ———$T_t$ = 33 tex, $V_T$ = 20 000, $\alpha_m$ = 140 ; *4* ◇ ——— $T_t$ = 33 tex, $V_T$ = 30 000, $\alpha_m$ = 140 ; *5* . —.— $T_t$ = 33 tex, $V_T$ = 36 000, $\alpha_m$ = 140. *1, 2, 3, 4* — ITG 300 ; *5, 6* — BD 200 RS.

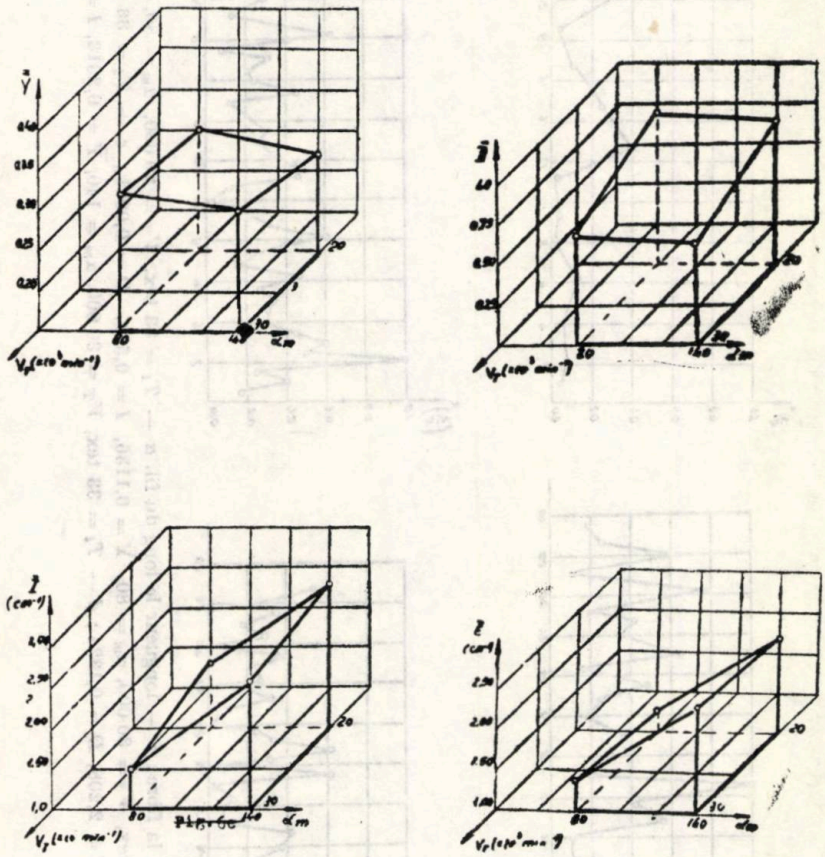


Fig. 8. — Variation des indices de migration moyens en fonction de la torsion du fil $\alpha_m$ et de la vitesse de la turbine $V_T$ pour $T_t$ = 33 tex (ITG 300).

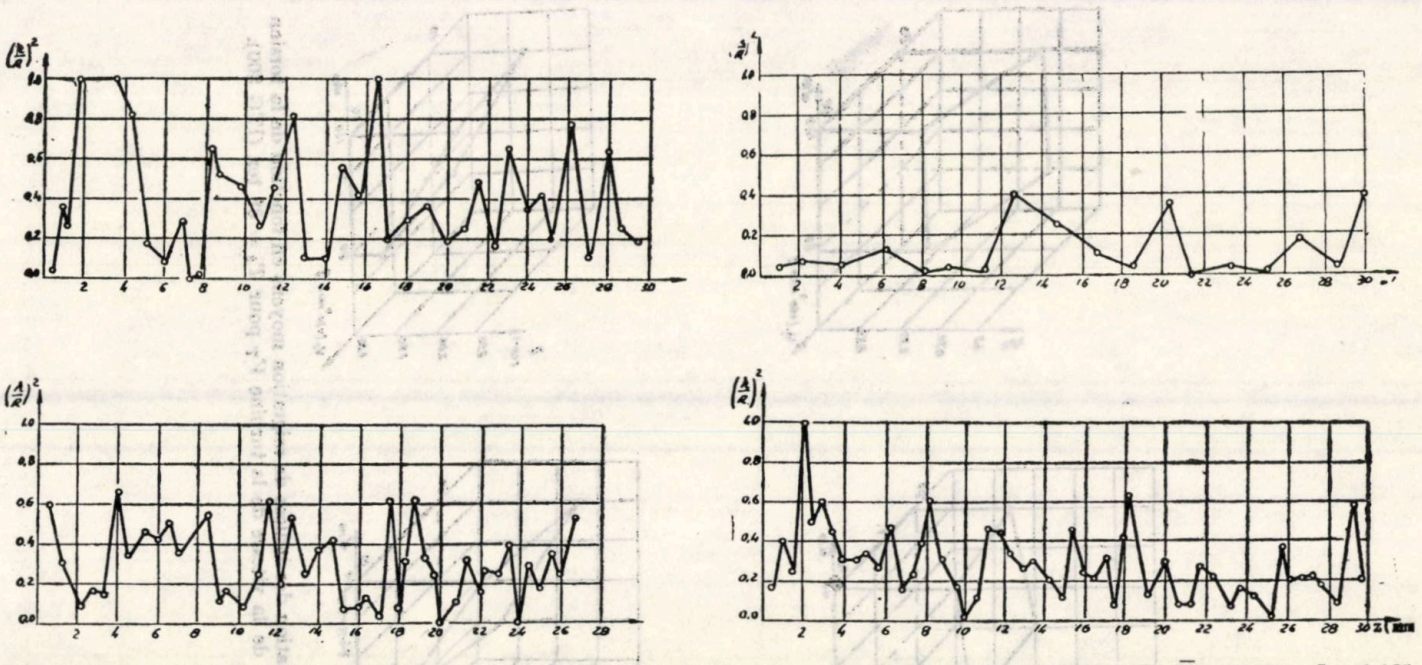


Fig. 9. — Position radiale de la fibre ; $z$ — longueur le long du fil. $a$ — $T_t = 33$ tex, $V_T = 20\,000$, $\alpha_m = 80$, $\overline{Y} = 0{,}4316$, $I = 3{,}021$, $D = 0{,}2574$ ; $b$ — $T_t = 33$ tex, $V_T = 30\,000$, $\alpha_m = 80$, $\overline{Y} = 0{,}1136$, $I = 0{,}587$, $D = 0{,}0921$ ; $c$ — $T_t = 33$ tex, $V_T = 20\,000$, $\alpha_m = 140$, $\overline{Y} = 0{,}2820$, $I = 2{,}208$, $D = 0{,}1324$ ; $d$ — $T_t = 33$ tex, $V_T = 30\,000$, $\alpha_m = 140$, $\overline{Y} = 0{,}2613$, $I = 1{,}822$, $D = 0{,}1203$.

La présence de fibres se déplaçant dans une zone près du centre du fil vérifie l'hypothèse de la mise en torsion par bandelette enroulée [5], ainsi que la possibilité d'effondrement dans cette région, lorsque la mise en torsion se fait à une tension plus grande ($V_T = 30\,000$ min$^{-1}$) (fig. 9 *b*).

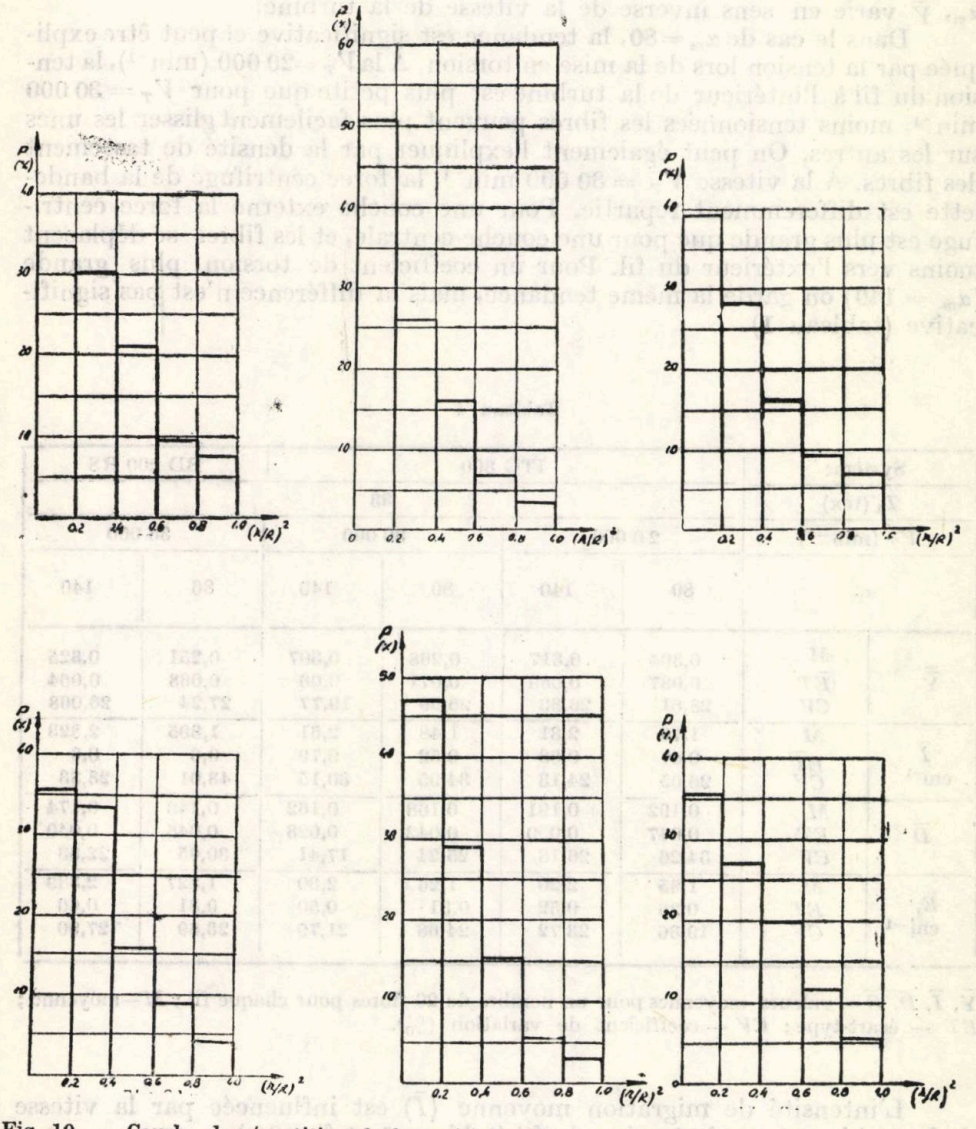


Fig. 10. — Courbe de répartition de la position radiale, $P$ — pourcentage du nombre total de mesures. *a* — $T_t = 33$ tex, $V_T = 20\,000$, $\alpha_m = 80$, $n = 500$ ; *b* — $T_t = 33$ tex, $V_T = 30\,000$, $\alpha_m = 80$, $n = 515$ ; *c* — $T_t = 33$ tex, $V_T = 20\,000$, $\alpha_m = 80$, $n = 687$ ; *d* — $T_t = 33$ tex, $V_T = 30\,000$, $\alpha_m = 140$, $n = 850$ ; *e* — $T_t = 33$ tex, $V_T = 36\,000$, $\alpha_m = 86$, $n = 510$ ; *f* — $T_t = 33$ tex, $V_T = 36\,000$, $\alpha_m = 140$, $n = 641$. *a*, *b*, *c*, *d* — fibre ITG 300 ; *e*, *f* — fibre BD 200 RS.

La valeur moyenne $\overline{Y}$ de la position radiale de la fibre pour différents fils est présentée dans le tableau 1 et graphiquement dans la fig. 8 *a*.

Deux remarques s'imposent : si l'on fixe la vitesse de la turbine, $\overline{Y}$ varie dans le même sens que la torsion, le fait est plus significatif pour la BD 200 que pour l'ITG 300 ; si l'on impose un coefficient de torsion $\alpha_m$, $\overline{Y}$ varie en sens inverse de la vitesse de la turbine.

Dans le cas de $\alpha_m = 80$, la tendance est significative et peut être expliquée par la tension lors de la mise en torsion. À la $V_T = 20\,000$ (min$^{-1}$), la tension du fil à l'intérieur de la turbine est plus petite que pour $V_T = 30\,000$ min$^{-1}$, moins tensionnées les fibres peuvent plus facilement glisser les unes sur les autres. On peut également l'expliquer par la densité de tassement des fibres. À la vitesse $V_T = 30\,000$ min$^{-1}$, la force centrifuge de la bandelette est différemment répartie. Pour une couche externe la force centrifuge est plus grande que pour une couche centrale, et les fibres se déplacent moins vers l'extérieur du fil. Pour un coefficient de torsion plus grande ($\alpha_m = 140$) on garde la même tendance, mais la différence n'est pas significative (tableau 1).

**Tableau 1**

| Système | | ITG 300 | | | | BD 200 RS | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $T_t$ (tex) | | 33 | | | | | |
| $V_T$ (min$^{-1}$) | | 20 000 | | 30 000 | | 36 000 | |
| $\alpha_m$ | | 80 | 140 | 80 | 140 | 86 | 140 |
| $\overline{\overline{Y}}$ | *M* | 0,304 | 0,317 | 0,268 | 0,307 | 0,251 | 0,325 |
| | *ET* | 0,087 | 0,083 | 0,071 | 0,06 | 0,068 | 0,064 |
| | *CV* | 28,61 | 26,33 | 26,59 | 19,77 | 27,24 | 26,068 |
| $\overline{I}$ cm$^{-1}$ | *M* | 1,76 | 2,81 | 1,48 | 2,61 | 1,395 | 2,823 |
| | *ET* | 0,47 | 0,68 | 0,52 | 0,79 | 0,6 | 0,8 |
| | *CV* | 26,65 | 24,13 | 34,95 | 30,15 | 43,01 | 28,33 |
| $\overline{D}$ | *M* | 0,192 | 0,191 | 0,168 | 0,162 | 0,149 | 0,174 |
| | *ET* | 0,047 | 0,050 | 0,042 | 0,028 | 0,045 | 0,040 |
| | *CV* | 34,26 | 26,18 | 25,24 | 17,41 | 30,65 | 22,83 |
| $\overline{E}_1$ cm$^{-1}$ | *M* | 1,35 | 2,20 | 1,26 | 2,30 | 1,327 | 2,389 |
| | *ET* | 0,26 | 0,52 | 0,31 | 0,50 | 0,31 | 0,66 |
| | *CV* | 19,36 | 23,72 | 24,68 | 21,79 | 23,89 | 27,90 |

$\overline{Y}$, $\overline{I}$, $\overline{D}$, $\overline{E}$ — valeurs moyennes pour un nombre de 20 fibres pour chaque fil ; *M*—moyenne ; *ET* — écart-type ; *CV* — coefficient de variation (%).

L'intensité de migration moyenne ($\overline{I}$) est influencée par la vitesse de la turbine et par la torsion du fil (tableau 1 et fig. 8 *c*).

Pour un coefficient de torsion donnée, $\overline{I}$ varie en sens inverse de $V_T$. Si la vitesse passe de 20 000 à 30 000 pour $\alpha_m = 80$, la diminution est très significative (1,76 à 1,48), elle l'est moins pour $\alpha_m = 140$ (2,81 à 2,61).

Lorsqu'on garde la même vitesse de la turbine, mais que l'on augmente le coefficient de torsion de 80 à 140, $\bar{I}$ augmente pour les 2 systèmes et les différences sont significatives.

En ce qui concerne l'amplitude $\bar{D}$, l'influence de la vitesse de la turbine est significative, celle de la torsion ne l'est pas (tableau 1, fig. 8 *b*), le phénomène est inversé pour la fréquence $\bar{E}$ de migration équivalente (tableau 1, fig. 8 *d*).

La distribution de la position radiale de la fibre pour chaque fil testé est donnée dans les figures 10 *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f*. On peut remarquer que le tassement des fibres se fait d'avantage vers l'exterieur dans les cas du fil Open-End.

Le tableau 1 montre, en outre, que les indices de migration du fil obtenu sur ITG 300 sont supérieurs à ceux du fil obtenu sur BD 200. Dans ce dernier cas les fibres migrent moins et de ce fait leur caractéristiques de résistance sont plus influencées [5]. Ceci peut s'expliquer par la différence existant dans la forme des sections de bandelettes. L'angle de la surface collectrice de la BD 200 étant plus fermé que celui de l'ITG 300, les fibres se déposent sur une largeur plus petite donc en épaisseur plus grande et pendant la mise en torsion la fibre se déplace moins facilement.

*Reçue le 22 Avril 1978*

*Institut Polytechnique, Jassy,*
*Chaire de Filature et Tissage*

## BIBLIOGRAPHIE

1. Morton W.E., Textile Res. J., **26**, 325 (1956).
2. Hearle J.W.S., Merchant V.B., J. Textile Inst., T 537 (1962).
3. Hearle J.W.S., Gupta B.S., Merchant V.B., Textile Res. J., 329 (1965).
4. Hearle J.W.S., Gupta B.S., Textile Res. J., 788 (1965).
5. Avram D., *Contribution à l'étude de la structure du fil obtenu par le procedé à fibres libérées (open-end). Role des paramétres technologiques, influence sur les caractéristiques phisiques et mécaniques.* Thêse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Lille.

## STRUCTURA FIRULUI OPEN-END

### (Rezumat)

Articolul tratează problema migrării fibrelor în firul Open-End. S-au utilizat fibre acrilice de 2.2 dtex cu lungimea de tăiere de 60 mm. Firul s-a obţinut pe două variante de filare „cu capăt liber" (Open-End), şi anume : BD-200 RS — INVESTA Cehoslovacia şi TIG-300— SACM Franţa. Se determină indicii de migrare şi variaţia lor funcţie de torsiunea firelor, viteza turbinelor şi forma suprafeţei colectoare.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XXIV (XXVIII), Fasc. 1—4, 1978
Secția VII
TEXTILE-PIELĂRIE

C.Z. 677. 02

# CERCETĂRI PRIVIND INFLUENȚA UNOR PARAMETRI DE FILARE ASUPRA DEFECTELOR RARE ALE FIRELOR

DE

N. N. COJOCARU și V. GRIBINCEA

**1. Introducere.** În prezent, obținerea unor fire de calitate superioară implică, pe lîngă caracteristici fizico-mecanice, și asigurarea unor caracteristici de aspect ale firelor corespunzătoare exigențelor mereu sporite ale consumatorilor interni sau externi.

Aspectul firelor care condiționează în mod hotărîtor aspectul produselor țesute sau tricotate, cărora le sînt destinate, privește atît numărul defectelor relativ frecvente cît și numărul defectelor rare.

Defectele relativ frecvente cuprind subțierile, îngroșările (între anumite limite) și nopeurile, a căror apariție nu poate fi evitată, dar poate fi menținută între anumite limite care să nu dăuneze aspectului firelor. Aceste defecte sînt determinate cu ajutorul aparatului Uster-Imperfection, sau a altor aparate similare și sînt raportate la 1 000 m fir. Defectele rare cuprind îngroșările și subțierile firelor exprimate procentual în depășiri ale secțiunii transversale față de secțiunea nominală, mai mari de + 100 %, respectiv sub — 50 %, avînd lungimi variabile. Numărul acestora se raportează la 100 000 m fir, avînd în vedere că frecvența lor este mai redusă decît a imperfecțiunilor.

După clasificarea realizată cu ajutorul aparatului Classimat al firmei Zelweger-Uster, defectele considerate grave, dăunătoare, sînt cele cu depășiri ale secțiunii transversale față de secțiunea nominală peste 400 % de toate lungimile (clasele $A_4$, $B_4$, $C_4$, $D_4$), cele cu depășiri ale secțiunii transversale cuprinse între 250 % și 400 % cu lungimi peste 2 cm (clasele $C_4$ și $D_3$) și cele cu depășiri ale secțiunii transversale cuprinse între 150 % și 250 % cu lungimea de peste 4 cm (clasa $D_3$).

În această lucrare sînt prezentate rezultatele cercetărilor efectuate în scopul stabilirii influenței principalilor parametri tehnologici de la mașina de filat cu inele asupra frecvenței defectelor grave ale unor fire tip bumbac.

**2. Obiectivele și condițiile de cercetare.** În mod deosebit în această lucrare s-a urmărit cercetarea influenței laminajului total, laminajului parțial și vitezei fuselor, asupra frecvenței defectelor grave, dăunătoare ale unor fire din amestec de fibre p.e.s. și bumbac.

Experimentările au fost efectuate la o mașină de filat „Unire" tip FBC, la care pentru cei trei parametri tehnologici s-au folosit cîte 5 valori diferite. Firele au fost filate din semitort Nm = 1,8 obținut dintr-un amestec de fibre p.e.s. — Terom (67 %) și bumbac Giza 70 (33 %).

Cele două tipuri de fibre au fost prelucrate pe utilaje moderne, după sistemul de filare a firelor din bumbac pieptănat, amestecarea realizîndu-se sub formă de benzi pe laminoare. Semitortul utilizat a fost obținut pe un singur flaier de mare întindere.

Din firele obţinute din fiecare variantă de experimentare au fost analizate la aparatul Classimat cîte 300 000 m.

**3. Metodologia planificării experienţelor şi analizei rezultatelor.** În vederea cercetării influenţei laminajelor totale, parţiale şi vitezei fuselor asupra frecvenţei defectelor grave ale firelor, pentru reducerea numărului de experimentări şi stabilirea modului de organizare a experimentărilor, s-a utilizat metoda pătratului latin [1], [2].

Această metodă este aplicată în cazul experienţelor trifactoriale şi are la bază două ipoteze fundamentale : fiecare din cei trei factori care intervin în experimentări au acelaşi număr de nivele şi factorii nu interacţionează. Organizarea experimentării după metoda pătratului latin permite reducerea numărului de experimentări la $n^2$, faţă de $n^3$, în cazul cînd nu se utilizează această metodă.

Notînd cu $L$, $V$ şi $P$ cei trei factori consideraţi fiecare cu trei nivele şi considerînd că nivelele pentru factorul $L$ sînt liniile pătratului, nivelele pentru factorul $V$ sînt coloanele pătratului, iar nivelele factorului $P$ sînt numerele înscrise în pătrat, atunci la intersecţia liniilor şi coloanelor se găsesc numere diferite între ele.

Notînd cu $\{Y_{i,j,k}\}$ mulţimea tuturor observaţiilor, modelul matematic care include lipsa interacţiunii factorilor are forma :

$$Y_{i,j,k} = m + a_i^L + a_j^V + a_k^P + e_{i,j,k}, \quad (i,j,k) \in M, \tag{1}$$

unde $e_{i,j,k}$ sînt v.a. independente $N(0, \sigma^2)$, iar

$$a^L = a^V = a^P ; \tag{2}$$

ele exprimă presupunerea că observaţiile se pot descompune într-o medie generală $m$, efectele factorilor $L$, $V$, $P$, respectiv $a_i^L$, $a_j^V$, $a_k^P$ şi erorile de măsurare $e_{i,j,k}$.

De asemenea se presupune că erorile sînt v.a. cu repartiţie normală, iar mediile efectelor factorilor sînt nule.

Pentru estimarea factorilor $(a_i^L, a_j^V, a_k^P)$ ai mediei generale $m$ şi pentru verificarea ipotezelor nule referitoare la efectele principale ale factorilor de forma

$$(H) \qquad H_L : a_i^L = 0, \quad H_V : a_j^V = 0, \quad H_P : a_k^P = 0,$$

care arată că toate nivelele factorilor au acelaşi efect asupra caracteristicii studiate, s-a aplicat metoda analizei dispersionale trifactoriale.

Pentru estimarea efectelor principale ale factorilor s-a folosit metoda celor mai mici pătrate (m.m.p.), iar verificarea ipotezelor nule referitoare la efectele principale ale factorilor s-a efectuat cu ajutorul testului Snedecov-Fisher (testul F), în care scop au fost calculate statisticile :

$$F_L = (SS_L/SS_e)(\nu_i/\nu_L), \quad F_V = (SS_V/SS_e)(\nu_e/\nu_V), \quad F_P = (SS_P/SS_e(\nu_e/\nu_P) ; \tag{3}$$

$$SS_L = \frac{\sum_{i=1}^{n} Y_{i**}^{'2}}{n} - \frac{Y_{***}^{'2}}{n^2}, \quad SS_V = \frac{\sum_{j=1}^{n} Y_{*j*}^{'2}}{n} - \frac{Y_{***}^{'2}}{n^2}, \quad SS_P = \frac{\sum_{k=1}^{n} Y_{**k}^{'2}}{n} - \frac{Y_{***}^{'2}}{n_2} ; \tag{4}$$

$$(5) \qquad SS_e = \sum_{(ijk) \in M} Y^2_{ij,k} - n \sum_{i=1}^{n} Y^2_{i**} - n \sum_{j=1}^{n} Y^2_{*j*} - n \sum_{k=1}^{n} Y^2_{**k} + 2n^2 Y^2_{***},$$

în care $Y^1_{i**}$, $Y^1_{*j*}$, $Y^1_{**k}$, reprezintă suma valorilor din celulele de pe liniile, coloanele și din celulele în care apare același număr $k$; $Y^1_{***}$ — suma tuturor valorilor.

Valorile statisticilor obținute au fost comparate cu quantila superioară a repartiției $F$, care este tabelată [1].

În cazul ipotezelor nule respinse, pentru a pune în evidență nivelele factorilor care influențează mai semnificativ caracteristica cercetată și determină respingerea ipotezelor, s-a aplicat metoda S de comparație multiplă [3], [4] care se bazează pe noțiunea de contrast în parametri. Prin contrast în parametri $a_i$, cu $1 \leqslant i \leqslant M$ se înțelege o funcție liniară $f = \sum_{i=1}^{M} c_i a_i$, unde $c_i$ sînt constante cunoscute, care satisfac condiția $\sum_{i=1}^{M} c_i = 0$.

Conform teoremelor care stau la baza acestei metode [3] o regiune de încredere a lui $f$ cu o probabilitate $1 - \alpha$, este dată de

$$(6) \qquad \hat{f} - S\hat{\sigma}_{\hat{f}} \leqslant f \leqslant \hat{f} + S\hat{\sigma}_{\hat{f}},$$

unde $S = \nu_H F_\alpha$; $\nu_H = \nu_e$, iar $f$ este estimația liniară nedeplasată a contrastului $f$, definit ca

$$(7) \qquad \hat{f} = \sum_{i=1}^{M} c_i \hat{a}_{i,g}.$$

în care $\hat{a}_{i,g}$ este estimația m.m.p. parametrilor în condițiile $g = G \cap H$; $\hat{\sigma}^2_{\hat{f}}$ — estimația dispersiei lui $f$.

De exemplu în cazul factorului $L$, dacă contrastul este de forma

$$(8) \qquad \hat{f} = \sum c'_i Y_{i**},$$

în care

$$(9) \qquad c'_i = c_i - \bar{c}, \quad \sum_{i=1}^{n} c_i = 0, \quad \bar{c} = \frac{\sum_{i=1}^{n} c_i}{n};$$

estimația dispersiei lui $\hat{f}$ este dată de relația

$$(10) \qquad \hat{\sigma}^2_{\hat{f}} = \frac{SS_e}{\nu_e} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} c_i^2.$$

**4. Rezultatele obținute și interpretarea lor.** Pentru planificarea experiențelor, nivelele factorilor de influență cercetați sînt prezentate în tabelul 1. Din mulțimea transformărilor s-a ales schema pătratului latin din tabelul 2.

**Tabelul 1**

| Denumirea factorului | Simbol | Valoarea nivelului |
|---|---|---|
| Laminaj total | $L_1$ | 18,9 |
| Laminaj total | $L_2$ | 22,3 |
| Laminaj totai | $L_3$ | 28,6 |
| Laminaj total | $L_4$ | 34,9 |
| Laminaţ total | $L_5$ | 39,8 |
| Viteza fuselor | $V_1$ | 8 900 |
| Viteza fuselor | $V_2$ | 10 000 |
| Viteza fuselor | $V_3$ | 11 100 |
| Viteza fuselor | $V_4$ | 11 650 |
| Viteza fuselor | $V_5$ | 12 200 |
| Laminaj parţial | $P_1$ | 1,13 |
| Laminaj parţial | $P_2$ | 1,19 |
| Laminaj parţial | $P_3$ | 1,24 |
| Laminaj parţial | $P_5$ | 1,29 |
| Laminaj parţial | $P_6$ | 1,35 |

**Tabelul 2**

| | $V_1$ | $V_2$ | $V_3$ | $V_4$ | $V_5$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $L_1$ | $P_3$ | $P_5$ | $P_2$ | $P_1$ | $P_4$ |
| $L_2$ | $P_2$ | $P_4$ | $P_3$ | $P_5$ | $P_1$ |
| $L_3$ | $P_5$ | $P_1$ | $P_4$ | $P_2$ | $P_3$ |
| $L_4$ | $P_4$ | $P_2$ | $P_1$ | $P_3$ | $P_5$ |
| $L_5$ | $P_1$ | $P_2$ | $P_5$ | $P_4$ | $P_2$ |

Valorile numărului de defecte grave, dăunătoare, ale firelor corespunzătoare fiecărei variante, respectiv fiecărei celule ale pătratului latin, sînt prezentate împreună cu rezultatele finale în tabelul 3.

**Tabelul 3**

| | $V_1$ | $V_2$ | $V_3$ | $V_4$ | $V_5$ | $Y_{i**}$ | $Y_{i**}$ | $K$ | $Y_{**k}$ | $Y_{***}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $L_1$ | 21 | 30 | 34 | 41 | 39 | 165 | 33 | 1 | 218 | 43,6 |
| $L_2$ | 28 | 19 | 27 | 37 | 44 | 155 | 31 | 2 | 192 | 38,4 |
| $L_3$ | 31 | 40 | 25 | 38 | 30 | 164 | 32,8 | 3 | 142 | 28,4 |
| $L_4$ | 26 | 42 | 45 | 28 | 46 | 187 | 37,4 | 4 | 144 | 28,8 |
| $L_5$ | 48 | 36 | 46 | 35 | 50 | 215 | 43 | 5 | 190 | 38 |
| $Y_{*j*}$ | 154 | 167 | 177 | 179 | 2 090 | $Y_{***}$ = | — | — | 886 | — |
| $Y_{*j*}$ | 30,8 | 33,4 | 35,4 | 35,8 | 41,8 | = 886 | $Y_{***}$ = = 35,44 | | | 35,44 |

Pentru verificarea ipotezelor nule, conform cărora toate nivelele celor trei factori au acelaşi efect, respectiv numărul defectelor grave nu este influenţat de mărimea laminajelor totale şi parţiale sau de viteza fuselor, s-a aplicat metoda analizei dispersionale trifactoriale ale cărei rezultate sînt centralizate în tabelul 4.

Deoarece toate ipotezele nule au fost respinse cu o siguranţă statistică de 95%, s-a aplicat metoda S de comparaţie multiplă pentru a pune în evidenţă nivelele factorilor care au o influenţă semnificativă asupra numărului de defecte grave. Rezultatele obţinute sînt centralizate în tabelul 5.

Tabelul 4

| Denumirea factorului | Suma pătratelor | Numărul gradelor de libertate | Dispersia | Statistica F | $F_{0,05;\ 4;\ 12}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $L$ | $SS_L = 468,16$ | 4 | 117,04 | 10,26 | 3,26 |
| $V$ | $SS_V = 331,36$ | 4 | 82,84 | 7,27 | 3,26 |
| $P$ | $SS_P = 877,76$ | 4 | 219,44 | 19,25 | 3,26 |
| Dispersia reziduală | 136,88 | 12 | 11,4 | — | — |

Tabelul 5

| Denumirea factorului | $C_1$ | $C_2$ | $C_3$ | $C_4$ | $C_5$ | $C$ | $C_1$ | $C_2$ | $C_3$ | $C_4$ | $C_5$ | $f$ | $S$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Laminajul total | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 3/5 | — 3/5 | — 3/5 | 2/5 | 2/5 | 2/5 | 6,88 | 1,65 | 3,61 | 5,96 |
| Viteza fuselor | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 3/5 | — 3/5 | — 3/5 | 2/5 | 2/5 | 2/5 | 6,7 | 1,65 | 3,61 | 5,96 |
| Laminajul parţial | 1 | 1 | 0 | 0 | 1 | 3/5 | 2/5 | 2/5 | — 3/5 | — 3/5 | 2/5 | 25,1 | 1,65 | 3,61 | 5,96 |

Puterea testului, adică probabilitatea de a respinge ipoteza falsă $\pi = 1 - \beta$, unde $\beta$ este eroarea de genul II (se acceptă ipoteza cînd de fapt ea este falsă), s-a determinat cu ajutorul diagramelor Pearson-Harrley [6] rezultînd $\pi = 0,96$.

5. **Concluzii.** 1. Parametrii cercetaţi, respectiv laminajul total, viteza fuselor şi laminajele parţiale, au mărimi care influenţează, cu o siguranţă statistică de 95%, frecvenţa defectelor grave ale firelor.

2. Dintre laminajele totale experimentate, în mod semnificativ au influenţat frecvenţa defectelor grave, valorile mai mari de 28, în timp ce primele două nivele influenţează doar întîmplător frecvenţa defectelor grave.

3. În privinţa vitezei fuselor, în condiţiile de cercetare menţionate, pînă la 10 000 rot/min, cu o siguranţă statistică de 95%, influenţează asupra frecvenţei defectelor grave nesemnificativ. Însă pentru viteze mai mari a rezultat o creştere a defectelor grave, fapt datorat de altfel şi creşterii frecvenţei ruperilor.

4. Dintre laminajele experimentate, cele cu o influenţă semnificativă asupra frecvenţei defectelor grave corespund valorilor de 1,19; 1,13 şi 1,35. Primele două valori s-au dovedit insuficiente pentru ruperea torsiunii semitortului, determinînd creşterea frecvenţei porţiunilor nelaminate, iar ultima valoare, dimpotrivă, s-a dovedit prea mare, determinînd creşterea neregularităţii înşiruirii, respectiv a numărului de imperfecţiuni (îngroşări şi subţieri).

*Primită la 28 mai 1977*

*Institutul politehnic, Iaşi,*
*Catedra de filatură şi ţesătorie*

## BIBLIOGRAFIE

1. Wilks S., *Mathematical Statistics.* J. Willey, 1964.
2. Brownlee K.A., *Statistical Theory and Metodology in Science and Engineering.* J. Willey, 1965.
3. Schefe H., *The Analysis of Variance.* J. Willey, 1964.
4. Văduva I., *Analiza dispersională.* Ed. tehn., Buc., 1970.
5. Cochran W., *Experimental Designs.* J. Willey, 1957.
6. Pearson D., Harley H., Biometrika, **38**, 112—120.

## UNTERSUCHUNGEN ÜBER DEN EINFLUSS EINIGER SPINNPARAMETER AUF DIE SELTENEN GARNFEHLER

(Zusammenfassung)

**In der Arbeit werden die Ergebnisse der in Bezug auf den Einfluss der gesamten, partiellen Streckwerte und der Spindelgeschwindigkeit auf die seltenen, schädigenden Garnfehler durchgeführten Untersuchungen dargestellt.**

**Die Versuche wurden auf Baumwollmischfasern und Polyesterfasern durchgeführt.**

**Man verwendete je fünf Stufen für jeden untersuchten Parameter zur Planung der Versuche durch die Methode des lateinischen Quadrats. Die Werte der Ergebnisse wurden mit Hilfe der dispersionale-multifaktoriellen Analise untersucht.**

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XXIV (XXVIII), Fasc. 1—4, 1978
Secția VII
TEXTILE-PIELĂRIE

C. Z. 677.86

# CERCETĂRI ASUPRA MERCERIZĂRII ȚESĂTURILOR TIP IN CU AJUTORUL CÎMPULUI ELECTRIC DE ÎNALTĂ FRECVENȚĂ

DE

FLORIN VĂLU și ELENA ILIESCU

**1. Introducere.** În concepția modernă prin mercerizare se înțelege tratarea — cu sau fără tensionare — a firelor țesăturilor sau tricoturilor din bumbac, din in sau a amestecurilor acestora cu fibrele polinozice, poliesterice, cu soluții concentrate de hidroxid de sodiu, la durate scurte de tratare și temperaturi joase. Mercerizarea cu hidroxid de potasiu nu se aplică decît în cazuri foarte rare [1].

Principalele caracteristici rezultate în urma procesului de mercerizare ca mărirea luciului, creșterea afinității față de coloranți, acoperirea fibrelor de bumbac moarte, mărirea rezistenței la rupere și modificarea tușeului, sînt deja cunoscute [2], [3].

Alcalinizarea prezintă aceeași importanță pentru creșterea afinității pentru coloranți și acoperirea fibrelor moarte ca și pentru finisările speciale. La țesăturile mercerizate se obțin unghiuri de revenire mai bune, creșterea rezistenței la rupere compensînd parțial diminuarea acestora, ca urmare a tratării cu rășini.

Mercerizarea poate fi executată înainte sau după descleiere, între fierbere și albire, între două trepte ale albirii sau după albire. Dacă se urmărește obținerea unui luciu avansat al materialului textil, atunci mercerizarea va fi executată pe materialul textil crud uscat, imediat după pîrlire. Această variantă nu implică probleme bazate pe diluarea soluției alcaline și de răcire, obținîndu-se astfel, un efect de mercerizare foarte uniform datorită utilizării unui produs de umectare eficient. Varianta aplicată materialului textil crud uscat, prin care se obține un luciu avansat, prezintă însă dezavantajul unui grad ridicat de impurificare a soluției alcaline, fapt ce îngreunează regenerarea acesteia prin concentrare.

Pentru un grad de alb superior se recomandă mercerizarea înainte de albire, iar pentru un randament coloristic bun, înainte de vopsire [4].

În ultimul deceniu, realizarea fenomenului inițial de contracție a luat o amploare deosebită sub denumirea de mercerizare fără tensionare, practicată atît pentru țesăturile de bumbac cît și pentru cele de in cunoscută sub denumirea de „sanderizare" [5].

Industria inului a fost dinamizată în ultimii ani de noile realizări ale industriei chimice, prin introducerea fibrelor sintetice în amestec cu fibrele de in.

Stabilirea unei proporții adecvate de fibre chimice în amestec, cu fibrele de in — pentru menținerea proprietăților fiziologice (permeabilitate la aer, capacitate de absorbție a umidității) ale țesăturilor de in — va contribui la îmbunătățirea valorii de utilizare a acestora, precum și la diversificarea sortimentelor [5].

Prin caracteristicile superioare fibrei de celuloză — rezistență la tracțiune, modul de elasticitate inițial bun și revenire elastică, — care îi asigură o excelentă stabilitate dimensională, permeabilitate la aer și modificări în finețe și alungire în cursul operațiilor de pregătire sub influența diferiților parametri — fibra de in aduce importante avantaje amestecului cu fibrele sintetice, în comparație cu fibra de in pur.

Se cunoaște că procesele tradiționale de mică eficacitate, ridică prețul de cost. De aceea, actualmente, pentru mărirea competivității inului, se caută soluții optime pentru introducerea procedeelor moderne care să asigure obținerea unor produse finite cu randamente și calități elevate, concomitent cu reducerea prețului de cost [6]. Problema optimizării și raționalizării tratamentelor de finisare pentru materialele din in și în amestec cu alte fibre naturale și sintetice constituie o preocupare actuală [7] ... [9].

În acest context, în cadrul acțiunii de modernizare a instalațiilor și proceselor de finisare, pentru materialele din in s-a urmărit și îmbunătățirea procesului de mercerizare. Cercetările efectuate în acest sens, în vederea modernizării și optimizării acestui proces, au condus la formularea următoarelor direcții :

a) Folosirea condițiilor care să permită o stare de umflare avansată și uniformă a fibrelor, pentru ca în operațiile ulterioare, soluția de agenți chimici, respectiv coloranți, să se desfășoare în condiții optime.

b) Realizarea procesului maxim de umflare să se asigure în condițiile de conducere a țesăturilor în stare întinsă în lățime, mai ales pentru materialele mixte cu conținut de fibre sintetice.

c) Uniformitatea tratamentelor, condiționată, de altfel, de utilaj — fiind cunoscut faptul că majoritatea defectelor sînt determinate de agregatele discontinui și duratele lungi inerente acestor utilaje [7], [10].

Avantajele timpilor scurți de reacție, includ pe lîngă reducerea prețului de cost și evitarea unor degradări catalitice la tratamente alcaline concentrate — cum este mercerizarea — sensibile în special la materialele mixte „in — poliester".

Mercerizarea în stare întinsă a țesăturilor din in și in în amestec (denumită mai sus sanderizare) se aplică și materialelor crude. Se îmbunătățesc astfel și operațiile ulterioare de curățire și albire atît din punct de vedere al consumului de reactivi cît și al gradului de alb [11].

În general, însă, îmbibarea țesăturiior crude de in în soluții de NaOH este un proces destul de lent și neuniform, chiar în cazul folosirii auxiliarilor de udare, datorită procentului ridicat de impurități.

Realizarea condițiilor optime de îmbinare a țesăturilor crude cît și îmbunătățirea calitativă a întregului proces este posibilă prin acțiunea produsă de cîmpul electric de înaltă frecvență (CEIF), asupra materialului textil, concomitent cu tratarea acestuia cu soluție.

Cercetările noastre au avut drept scop intensificarea procesului de mercerizare prin cumularea acțiunii chimice a soluției concentrate de NaOH asupra fibrelor de in, cu intensificarea transferului de masă prin folosirea acțiunii cîmpului electric de în altă frecvență (CEIF). Sub acțiunea acestuia, soluția de tratare penetrază perpendicular țesătura, detașînd toate impuritățile existente la suprafața acesteia, concomitent cu producerea unui puternic regim turbulent interfibrilar. Acesta intensifică transferul de masă datorită micșorării peliculei limită de la interfața soluție — material textil și deci creșterea numărului de cicluri penetrante ale soluției prin stratul de fibre [4].

Cîmpul de forțe hidromecanice acționează perfect uniform cu o distribuție egală pe fiecare unitate de suprafață a materialului textil și creează în acest fel condiții optime pentru realizarea unei mercerizări avansate și uniforme a materialului [5].

**2. Partea experimentală.** Pentru experimentări s-au folosit țesături tip in de contexturi diferite : Balada (bumbac în urzeală și in + cînepă + + poliester în bătătură), cu greutatea de 499 g/mp și legătura pînză ; Sele (in + poliester în urzeală și în bătătură), cu greutatea de 231 g/mp și legătură rips de urzeală; Imprimroc (in + bumbac în urzeală și in + poliester în bătătură), cu greutatea 187 g/mp; Triumf (bumbac în urzeală și in + poliester în bătătură), cu greutatea de 220 g/mp.

Instalația de înaltă frecvență cu parametrii : putere 2 kW; frecvență 9 — 21 MHz ; distanță între electrozi 15 cm ; suprafața electrozilor 200/200 mm.

Materialele au fost mercerizate cu soluții de NaOH de concentrații 50 g/l ; 100 g/l ; 180 g/l ; 220 g/l și 270 g/l, cu adaos de 5 g/l agent de udare Mercerol, la 20 — 25°C, timp de 3 minute, după varianta clasică de merceri-

zare, fără tensionare, urmată de acidulare în vederea neutralizării cu acid sulfuric 5 g/l și clătire energică.

În paralel, s-a realizat mercerizarea acelorași materiale cu folosirea acțiunii cîmpului electric de înaltă frecvență de 17 MHz.

Gradul de mercerizare al materialelor a fost stabilit prin indicele de bariu, indice care corelează accesibilitatea față de reactivul de Ba(OH) cu modificările morfologice și ale structurii intime a fibrelor sub acțiunea NaOH concentrat în condițiile procesului [12]. Cu cît indicele de bariu are o valoare mai mare, accesibilitatea fibrelor este mai mare și gradul de mercerizare mai bun.

Valorile optime ale indicelui de bariu sînt de 115—150% [13]; sub sau peste aceste limite, procesul de mercerizare este incomplet, respectiv începe degradarea materialului textil, deci mercerizarea este mai intensă [14].

În tabelul 1 sînt redate valorile indicelui de bariu pentru materialele mercerizate în varianta clasică, iar în tabelul 2, pentru materialele mercerizate în prezența cîmpului electric de înaltă frecvență (CEIF).

**Tabelul 1**

*Indici de bariu pentru materialele mercerizate după varianta clasică*

| Materialul textil | Tratamente la 3 minute, cu NaOH de concentrație | | |
|---|---|---|---|
| | 180 g/l | 220 g/l | 270 g/l |
| Balada | 145 | 156 | 156 |
| Sele | 140 | 143 | 148 |
| Triumf | 133 | 138 | 147 |
| Imprimroc | 140 | 154 | 153 |

**Tabelul 2**

*Indicii de bariu după varianta de mercerizare cu CEIF*

| Material textil | Tratamente cu NaOH de concentrații și la durate de | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 50 g/l | | 100 g/l | | 180 g/l | |
| | 1 min | 3 min | 1 min | 3 min | 1 min | 3 min |
| Balada | 123 | 147 | 137 | 148 | 145 | 168 |
| Sele | 119 | 126 | 126 | 134 | 132 | 159 |
| Triumf | 124 | 143 | 131 | 159 | 135 | 163 |

Pentru aceleași condiții de tratare, indicii de bariu, deci gradele de mercerizare, diferă de la material la material, funcție de structura țesăturii, de densitate și greutate [14].

Se remarcă, de asemenea, rolul concentrației de NaOH asupra mercerizării, în sensul că odată cu creșterea concentrației, valorile gradului de mercerizare sînt mai mari.

Pentru varianta nouă de mercerizare, în prezenţa cîmpului electric de înaltă frecvenţă, valorile indicilor de bariu sînt mai mari, la concentraţii mai mici ale soluţiei de NaOH. Datorită acţiunii favorabile a CEIF, se poate reduce şi durata de mercerizare de la 3 minute la 1 minut, pentru obţinerea aceluiaşi grad de mercerizare.

Activarea în CEIF permite coborîrea concentraţiei de NaOH pînă la 50 g/l şi durată de tratare de 1 minut, pentru obţinerea unui grad suficient de mercerizare. Condiţiile penetrante prin material, la acţiunile scurte ale acestei variante, sînt suficiente pentru a folosi la mercerizări foarte avansate concentraţii de pînă la 180 g/l.

La tratamentele cu soluţii concentrate de NaOH, în prezenţa CEIF are loc o umflare suplimentară intrafibrilară, pe lîngă umflarea intrafibrilară obişnuită, fapt ce conduce la o distribuire mult mai uniformă a sarcinii de rupere în timpul solicitării la tracţiune [15], [16], premisă importantă pentru creşterea suplimentară a rezistenţei la rupere, concomitent cu reducerea concentraţiei, duratei şi creşterea indicelui de bariu.

**3. Concluzii.** 1. Acţiunea uniformă a cîmpului electric de înaltă frecvenţă, distribuită egal pe fiecare unitate de suprafaţă a materialului, influenţează favorabil procesul de mercerizare al ţesăturilor crude tip in, obţinîndu-se grade de mercerizare avansate în comparaţie cu cele uzuale, fără afectarea integrităţii fibrei textile.

2. Aplicat la îmbibarea ţesăturilor crude de in şi in în amestec (CEIF), cîmpul electric de înaltă frecvenţă, intensifică procesul de mercerizare, chiar la concentraţii şi durate mai mici decît acelea folosite în varianta clasică, fapt ce permite integrarea mercerizării în flux continuu.

3. Obţinerea unor efecte de mercerizare la concentraţii şi durate mai scurte, conduce simultan la reducerea consumului de agenţi chimici şi energie.

*Primită la 28 mai 1977*

*Institutul politehnic, Iaşi,*
*Catedra de tehnologia chimică a produselor textile, pielii şi înlocuitorilor*

## BIBLIOGRAFIE

1. Flecken H., Textil Praxis, *5*, 305—310 (1970); *16*, 365—368 (1970); *8*, 488—491 (1970).
2. Senner P. u. M., Zeitschrift für die gesamte Textil Industrie, *6*, 509 (1970).
3. Sloan W. et all., American Dyestuff Reporter, *6*, 39—43 (1970).
4. Vălu F., *Procedee, operaţii şi utilaje pentru finisare*. Ed. tehn., Buc., 1976.
5. Vălu F., Neculăiasa M., Iliescu E., Bul. Inst. polit. Iaşi, XXI (XXV), *1—4*, s. VII (1975).
6. Andrejs J. u. M., Melliand Textilberichte, *5*, 544—547 (1972); *6*, 667—672 (1972).
7. Готовтева Л. А., Текст. пром., *5*, 54—56 (1974).
8. Gailey R.M., Textilveredlung, *12*, 789—793 (1974).
9. Moarey L., American Dyestuff Reporter, *9*, 185—188 (1968).
10. Bosezee R., Teintex, *29*, 863—881 (1974).
11. Rusnak L., Magyar Textiltechnica, *8*, 101—112 (1967).
12. Andrejs J., Melliand Textilberichte, *10*, 1 110 (1973).
13. * * * Melliand Textilberichte, *6*, 667—672 (1972).
14. Despiere J., Melliandtextilberichte, *10*, 1 187 (1968).
15. Moore J. L., American Dyestuff Reporter, *6*, 185—188 (1968).
16. * * * Melliand Textilberichte, *6*, 544 (1974).

## FORSCHUNGEN ÜBER DIE MERCERISIERUNG VON LEINEN TYP—GEWEBEN MIT HILFE DES ELEKTRISCHEN HOCHFREQUENZ FELDES

(Zusammenfassung)

Unter Anwendung des elektrischen Hochfrequenzfeldes bei der Behandlung von Leinen-Typ Geweben mit Natriumhydroxidlösungen erhalt man einen erhöhten Mercerisierungsgrad im Vergleich zu dem bei der üblichen Mercerisierung erreichten.

Die Intensivierung des Mercerisierungsprozesses in Gegenwart des elektrischen Hochfrequenzfeldes ermöglicht die Verwendung von viel kleineren Konzentrationen (bis 50 g/l NaOH) und viel kürzerer Behandlungszeit, um den gleichen Mercerisierungsgrad zu erreichen wie bei den üblichen Verfahren.

Der Aufwand von Chemikalien und Energie wird herabgesetzt, während die Produktivität wird herabgesetzt, während die Produktivität wächst und die Integrität der Textilfaser bewahrt wird.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI
Tomul XXIV (XXVIII), Fasc. 3—4, 1978
Secția VII
TEXTILE-PIELĂRIE

C.Z.677.05

# MODELAREA MATEMATICĂ A SISTEMELOR DE CAME DESTINATE MAȘINILOR CIRCULARE DE TRICOTAT CU DIAMETRU MARE

DE

C. BUDULAN

Procesul de tricotare la majoritatea mașinilor circulare de tricotat cu diametru mare este realizat prin deplasarea acului spre poziția de închidere (pentru a primi firul de tricotat) și apoi spre poziția de buclare (pentru transformarea în ochi a firului depus anterior), deplasare posibilă prin acțiunea combinată a diverselor came din sistemul de tricotare asupra călcîiului acului. Sistemele de came sînt caracterizate prin trie elemente geometrice: a) mărimea proiecției pe orizontală a deplasării acului, $d$ (mm); b) mărimea proiecției pe verticală a deplasării acului, $h$ (mm); c) unghiul camei, format între direcția tangentei în punctul considerat cu abscisa.

Sistemele clasice de came sînt formate din segmente de dreată de diferite pante a căror valori nu depășesc obișnuit 50°— 55°. Desigur că în momentul impactului acului cu profilul camei sînt dezvoltate forțe de valori ridicate, accelerații instantanee de valori de asemenea foarte ridicate, care perturbă deplasarea acului și limitează creșterea vitezei periferice a cilindrului mașinii de tricotat.

În general deplasarea acului pentru executarea procesului de tricotare este obținută prin acțiunea comună a trei came (fig. 1): cama de închidere ($AB$); cama de buclare ($BC$); cama de ridicare ($CD$). $V$ este viteza periferică a cilindrului mașinii ($ms^{-1}$).

Din fig. 1 se poate observa că la trecerile acului de la o camă la alta (pentru camele cu profile rectilinii *a*) are loc un impact a cărei mărime este mult influențată de valoarea pantei camei, limitîndu-se posibilitatea de creștere a vitezei mașinii. Rezultă că pentru a face posibilă creșterea vitezei periferice a cilindrului la valori peste 1 $ms^{-1}$ este necesar a fi îndeplinite mai multe condiții: 1) diminuarea sau chiar eliminarea impactului inițial de mare valoare; 2) asigurarea unei deplasări liniștite a acului pe tot timpul procesului de tricotare (în lungul sistemului); 3) asigurarea unei curbe a accelerației acului care să se modifice lin în lungul sistemului.

Aceste condiții nu pot fi asigurate de profilele liniare ale camelor, impunîndu-se necesitatea introducerii unor noi tipuri de profile, numite profile matematice (fig. 1*b*). Condițiile mai sus enunțate pot fi exprimate

matematic sub diferite forme, dintre care cele legate de componentele verticale ale mișcării acului sînt cele mai importante. Astfel este necesar ca $y'$ să fie egal cu zero în punctele corespunzătoare poziției de închidere neterminată, închidere, buclare sau $y'(0)=0$, $y'(d)=0$, condiții legate de eliminarea impactului, $y''$, $y'''$,... pot fi egale cu zero sau diferite de zero în aceste puncte. Profilul camelor va fi definit prin legi de mișcare la care variabila independentă nu este timpul $t$, încît pentru stabilirea componentelor verticale ale deplasării acului se vor folosi relațiile:

$$(1) \qquad \dot{y}=Vy' \ [ms^{-1}], \ \ddot{y}=V^2y'' \ [ms^{-2}],...$$

unde $V$ — viteza periferică a cilindrului mașinii de tricotat ($ms^{-1}$), considerată constantă; $y'=dy/dx$, $y''=d^2y/dx^2$ ($mm^{-1}$),... sînt derivatele succesive ale funcției de definiție în raport cu variabila independentă $x$; $\dot{y}$ — viteza acului în canalul fonturii; $\ddot{y}$ — accelerația acului în canalul fonturii; $\dddot{y}$ — supraaccelerația acului, sau pulsul acului.

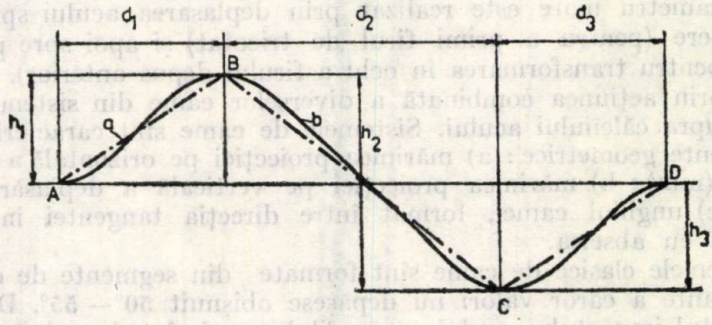



Fig. 1

Pentru definirea profilului întregului sistem este necesar a se lua în considerare fiecare camă separat, dar pentru asigurarea continuității de ordin I, II, III,... este obligatoriu ca valorile funcțiilor de definiție și a derivateor succesive pînă la cea de ordin $n$ să fie aceleași în punctele de racordare a curbelor.

Valorile derivatei de ordin II au fort alese egale cu zero în punctele $A$ și $D$ (corespunzător poziției de închidere neterminată) pentru a permite o departajare fără șocuri a acelor care vor rămîne în poziția de închidere neterminată față de cele care își continuă ridicarea la închidere. În punctele $B$ și $C$ corespunzătoare pozițiilor de închidere și de buclare $y''$ a fost ales pentru unele variante diferit de zero, asigurîndu-se astfel variații line ale derivatei (deci ale accelerației) în lungul sistemului și cu valori maxime scăzute; pentru alte variante $y''$ a fost ales egal cu zero în aceleași puncte.

Luînd în considerare cele menționate mai sus au fost proiectate și realizate 5 sisteme de came după cum urmează:

1. Sistem de came obținut folosind polinoame de grad superior (fig. 2) astfel: cama de ridicare și cea de închidere au fost definite prin

polinom de grad 5, cama de buclare a fost definită prin polinom de grad 7.

2. Sisteme de came obținute folosind combinația polidin — polinom (fig. 3); camele de ridicare și închidere au fost definite folosind polidine de grad 10, iar cama de buclare definită prin polinom de grad 7.

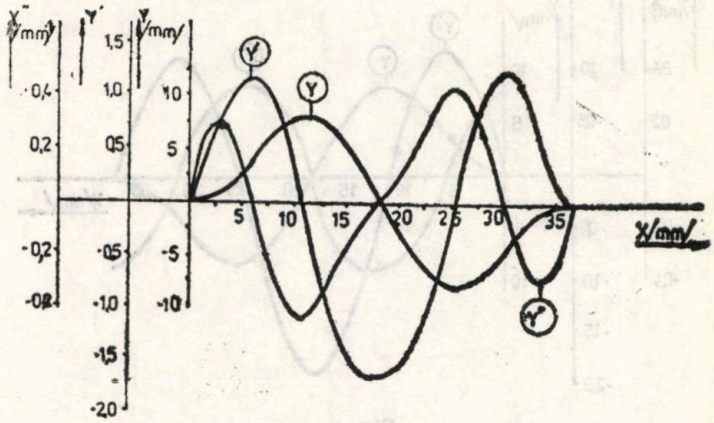



Fig. 2

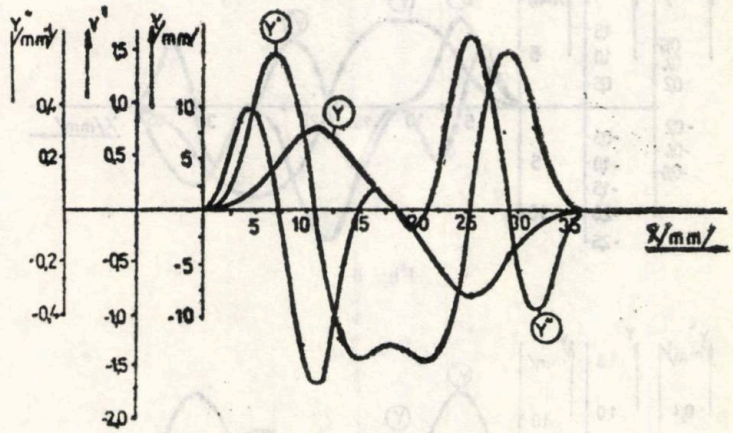



**Fig. 8**

3. Sisteme de came obținute folosind funcțiile sinusoidale compuse din frecvențe diferite (cu frecvențe 1 și 3) la care $y'' \neq 0$ în punctele de închidere neterminată, închidere, buclare ($A$, $B$, $C$, $D$) (fig. 4).

4. Sisteme de came obținute folosind funcții sinusoidale compuse din fecvențe diferite (1 și 3) la care $y'' = 0$ în punctele $A$, $B$, $C$, $D$ (fig. 5).

5. Sistem de came obținut folosind funcțiile spline de grad 5 (fig. 6).

Cele 5 sisteme realizate sînt prezentate în fig. 8, cu notații ce corespund cu cele de mai sus. Sistemele proiectate au fost alese simetrice

în raport cu axa absciselor și ca urmare au fost realizate numai camele de închidere ($a$) și de buclare ($b$). Prelucrarea teoretică percum și trasarea profilelor și a derivatelor de ordin I și II a fost făcută pe calculatorul Hewlett-Packard. Camele au fost executate pe o freză cu program nume-

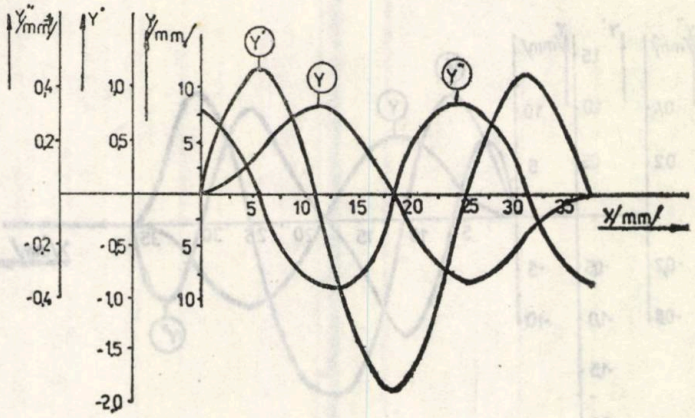



Fig. 4

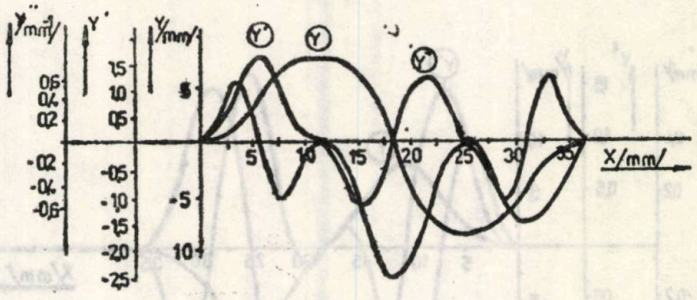



Fig. 5

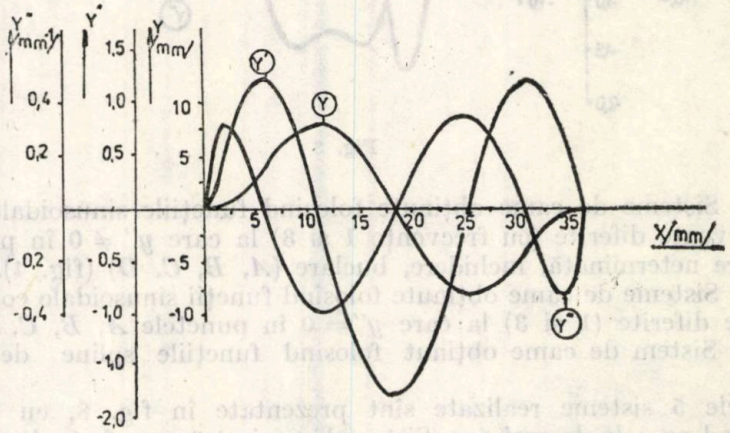



Fig. 6

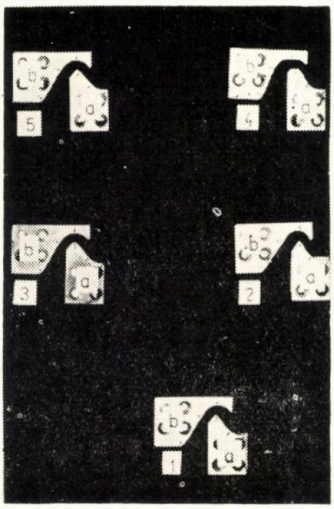

5
4
3
2
1

Fig. 8

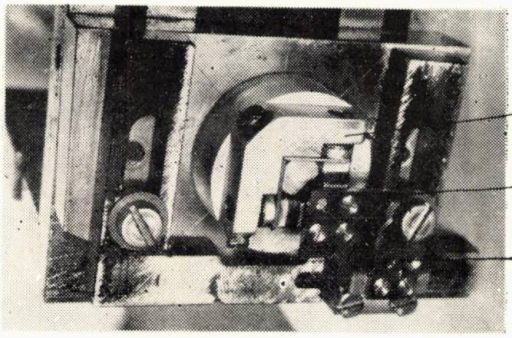

traductor capacitiv
camă de buclare
camă de închidere

Fig. 9

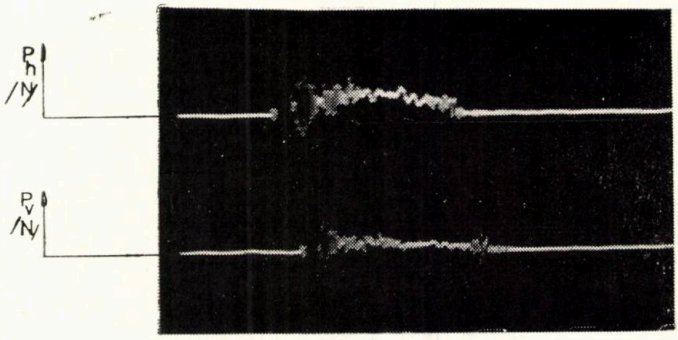



Fig. 10

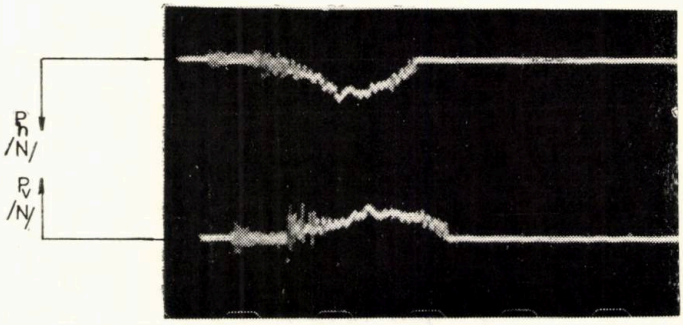



Fig. 11

ric de tipul „Conturmatic" cu o precizie în execuție de 0,01 mm. Lungimea sistemului de came (aceeași pentru toate) $L = 36{,}5$ mm corespunde la $S = 64$ sisteme pentru o mașină circulară de tricotat cu $\varnothing = 30''$. Unghiurile de presiune maxime obținute la fiecare cămă pentru cele 5 sisteme sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

| Legea de mișcare | Cama de închidere | Cama de buclare | Cama de ridicare |
|---|---|---|---|
| polinom | 51°32'47" | 58°12' | 51°32'47" |
| polidin-polinom | 56°27'40" | 54°15'15" | 56°27'40" |
| sin $y'' \neq 0$ | 54°55'16" | 61°31'8" | 54°55'16" |
| sin $y'' = 0$ | 59°43'59" | 68°52'12" | 59°43'59" |
| spline | 50°48'47" | 60°2'24" | 50°48'47" |

Fiecare camă a fost testată dinamic pe o mașină circulară de tricotat de finețe $K = 20$ E, $\varnothing = 18''$. Pentru a face posibilă compararea rezultatelor a fost folosit același ac plasat în același canal al fonturii (cilindrului). A fost ales acul care a opus cea mai ridicată rezistență la deplasare, pentru a se asigura că sistemul de came va fi supus celor mai grele condiții de lucru. Forța dinamică dezvoltată în timpul deplasării acului pe suprfața camei a fost înregistrată și măsurată prin componentele ei: verticală $P_v$ și orizontală $P_h$. Instalația folosită la testarea dinamică este prezentată în fig. 12, unde: *1*—mașina de tricotat; *2*—variator continuu de viteză; *3*— traductor magnetic tip MGB— 102; *4*— cititor electronic universal Tesla BM— 50; *5*— traductor capacitiv purtătorul camei de testat; *6...10* — traductoare și cabluri speciale făcînd parte din instalația de înregistrare DISA — electronik tip 51.BOO, prevăzută cu 2 canale de înregistrare; *11*— aparat de fotografiat DISA tip 1428 MK— IIB; *12*— sincronizator al imaginii de pe ecranul osciloscopului cu intrarea acului în sistemul de came.

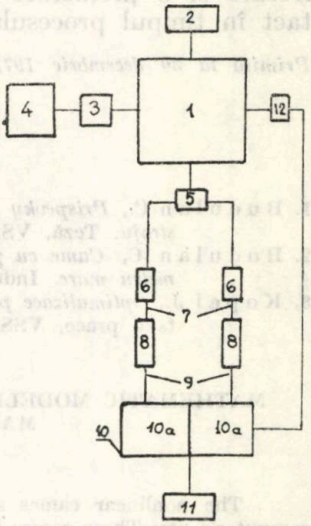


Fig. 12

Variatorul de viteză asigură modificarea continuă a vitezei periferice a cilindrului cu ace în limitele 0,7... 1,2 $ms^{-1}$. Stabilirea cu precizie a vitezei periferice a cilindrului cu ace a fost posibilă folosind cititorul electronic. În fig. 9 este prezentată cama de buclare pregătită pentru începerea testărilor dinamice. Variația forțelor $P_h$ și $P_v$ înregistrate direct de pe aparatul DISA se prezintă în fig. 10 pentru cama de închidere și în fig. 11 pentru cama de buclare, ambele aparținînd sistemului definit prin funcții spline. Valorile maxime ale forțelor nu

depășesc 4,25 N pentru camele de buclare și 3,8 N pentru camele de închidere la o viteză periferică a cilindrului cu ace de 1,2 $ms^{-1}$. Pentru camele prezentate în fig. 10, 11 valorile maxime ale forțelor sînt $P=2{,}35$ N pentru cama de închidere și $P = 3{,}23$ N pentru cama de buclare. Din fig. 10, 11 se poate observa continuitatea forțelor în lungul camei, fără modificări brusce, cu valorile maxime plasate în zona unghiului maxim de presiune.

Testarea executată permite desprinderea cîtorva *concluzii* privind camele cu profile curbilinii:

1. Camele cu profile curbilinii pot fi folosite cu succes la proiectarea sistemelor mașinilor circulare de tricotat cu diametru mare, permițînd obținerea unor viteze periferice ridicate.

2. Rezultatele cele mai bune au fost obținute la camele ce au fost definite cu ajutoru funcțiilor spline, polinoamelor de grad 5, 7 și a funcțiilor trigonometrice sinusoidale la care $y'' \neq 0$.

3. Eliminarea impactului dintre ac și cama de lacăt în zonele de trecere de la o camă la alta are influențe pozitive asupra procesului de tricotare și asupra duratei de funcționare a acului și camei.

4. Unghiurile de presiune maxime ale camelor se recomandă să nu depășească valoarea de 65° (unghiul de presiune de 68°52′12″ obținut la cama de buclare definită cu ajutorul funcției sin la care $y''=0$ a determinat ruperea călcîiului acului la toate încercările făcute).

5. Depunerea firului este recomandabil să fie terminată înaintea punctului de inflexiune a curbei ce definește came de buclare, deoarece în zona acestui punct există pericolul ca firul să părăsească cîrligul acului.

6. Scăderea valorii forțelor dezvoltate în timpul contactului ac-camă poate fi realizată prin scăderea valorii forțelor rezistente, care pentru situația analizată reprezentau pînă la 40% din valoarea forței totale. Acest lucru reclamă folosirea unor materiale cu un coeficient scăzut de frecare și o prelucrare superioară a tuturor suprafețelor ce vin în contact în timpul procesului de tricotare.

*Primită la 30 decembrie 1978*

*Institutul politehnic, Iași,*
*Catedra de tricotaje-confecții*

## BIBLIOGRAFIE

1. Budulan C., *Prispevky k teorii zdvihove zavislosti zamku velkoprumerovych pletacich stroju.* Teză, VSST-Liberec, RSC, 1977.
2. Budulan C, *Came cu profil curbiliniu folosite la mașini circulare de tricotat cu diametru mare.* Industria ușoară, *2*, 24 (1976).
3. Kopal J., *Optimalizace podminek funckniho ustroji okroulych pletacich stroju.* Kandidatska prace, VSST-Liberec, RSC, 1969.

## MATHEMATIC MODELING OF THE SYSTEMS OF CAMS FOR CIRCULAR MACHINES WITH LARGE DIAMETER

(Summary)

The nonlinear cames systems used for knitting circular machines are designed by computer's use. These cames show desired cinematic and dynamics conditions for the knitting process by high speeds. The dynamic tests already shown this advantage.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAŞI
Tomul XXIV (XXVIII), Fasc. 1—4, 1978
Secţia VII
TEXTILE-PIELĂRIE

# RECENZII

# BOOK REWIEWS РЕЦЕНЗИИ

R. DURANDE—AYMÉ, *Corps gras et tensio-actifs*. Centre technique du cuir, Lyon, 1969, 103 pp.

Cet ouvrage se compose de quatre chapitres principaux.

Dans le premier chapitre on trouve une brève classification des triglycérides et des cérides, suivie par une description courte mais concrète des matières grasses (des corps gras) utilisées en tannerie et mégisserie. Ainsi on y décrit : le suif, la suintine, l'huile de pied de boeuf, l'huile de spermaceti, de cachalot, de phoque, de squoles et de ricin. De même on y donne les formules chimiques des acides gras les plus fréquents et leurs caractéristiques physico-chimiques.

Le deuxième chapitre s'occupe des dérivés des corps gras comme par exemple : acides gras et alcools gras, corps gras hydrogénés, corps gras oxidés, corps gras solubilisés.

Le troisième chapitre présente les tensio-actifs, leurs définition et classification : anioniques, cationiques, non ioniques et ampholytes. On y présente ensuite les principaux modes d'obtention des tensio-actifs.

Le quatrième chapitre nous offre le classement des tensio-actifs d'après le Comité International des dérivés tensio-actifs. On y explique les règles selon lesquelles en respectant la classification scientifique, la Comission Internationale de technologie a effectué la classification des tensio-actifs.

À ces quatre chapitres principaux s'ajoute une liste de bibliographie sélectionnée.

L'ouvrage est completé remarquablement d'une liste des produits offerts aux tanneurs par les firmes productrices françaises. Cette liste est réalisée alphabétiquement d'après le nom comercial des produits en tannerie et mégisserie Pour chacun d'eux figure le nom de la firme productrice, la catégorie ionique, la classification, la composition et l'utilisation.

*Aglaia Chiriţă*

M. ALOY, A. FOLACHIER, B. VULLIERMET, *Tannerie et pollution*. Lyon, 1976, 307 pp.

On connaît bien l'attention qu'on accorde aujourd'hui sur le plan national et international, à la protection du milieu ambiant, attention portant, avant tout, sur l'eau et l'air.

La tannerie-mégisserie consumme de grandes quantités d'eau technologique et en même temps, elle produit de grandes quantités d'eaux résiduaires. Dans ce contexte des problèmes, le „Centre Technique du Cuir" de France, publie l'ouvrage *Tannerie et pollution* dont le collectif de rédaction M. Aloy, A. Folachier, B. Vulliermet) est renommé pour les recherches concernant le problème des eaux résiduaires en tannerie-mégisserie.

On peut dire que c'est le premier ouvrage de ce genre de la littérature mondiale de spécialité qui réunisse et présente à la fois, tout ce qu'on connaît aujourd'hui dans ce domaine. L'ouvrage est bien documenté et illustré d'une série très riche de données qui se réfèrent concrètement aux diverses étapes technologiques (opérations préliminaires, tannage, finissage) de la production de certaine catégories de peaux : tannées au chrôme, à l'aide de tanins vegeteaux ou d'une manière combinée.

L'ouvrage est conçu en six chapitres en commençant par la tannerie-mégisserie dans le monde, la quantité et la qualité des eaux résiduaires en tannerie, les caractéristiques qui permettent d'évaluer la pollution et établir des méthodes d'analyse.

Considérant que prévenir la pollution est plus avantageux du point de vue économique, que d'épurer les eaux résiduaires, le deuxième chapitre s'occupe de la prévention de la pollution. On y parle des niveaux possibles d'intervention necessaires à la réalisation de ce désidératum : procédés de fabrication (rinçages continues ou lavages discontinus avec des volumes limités), technologie et matériel (utilisation des coudreuses ou des foulons), procédés préventifs (épuisement presque complet des bains), épuration (séparation et récupération du sulfure de sodium, du chrôme, des protéines).

Le troisième et le quatrième chapitres s'occupent des techniques d'épuration applicables aux eaux résiduaires de tannerie et mégisserie, d'équipement des stations d'épuration, du problème des boues résiduaires, etc.

On n'omet pas les aspects législatifs (au cinquième chapitre) et économiques (au sixième chapitre) de l'épuration des eaux résiduaires en tannerie et mégisserie.

L'ouvrage est complété de deux listes : une liste des termes employés dans le domaine des eaux résiduaires et une autre contenant un grand nombre de travaux de spécialité consultés.

Tant par la conception ainsi que par le niveau dont on traite les problèmes, l'ouvrage „Tannerie et pollution" est d'une réelle utilité aux spécialists de l'industrie de la tannerie-mégisserie qui dirigent des processus technologiques de traitement des peaux ou pour ceux qui créent et dirigent les stations d'épuration des eaux résiduaires.

La présentation bilingue du travail le rend accesible à un grand nombre de specialists

*Aglaia Chiriţă*

40822

1979 OKT 2 3